



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES



3 3433 06641396 8

1, Chemistry, Physical
and the optical
1877

S.D.



Chemistry, Physical
and the optical
1877

S. M. D.





DIE THEORIEN
DER
MODERNEN CHEMIE.

ERSTES HEFT.

DIE GRUNDLAGE DER MODERNEN CHEMIE.

12123

DIE THEORIEN
DER
MODERNEN CHEMIE

VON
ALBRECHT RAU.

ERSTES HEFT.

DIE GRUNDLAGE DER MODERNEN CHEMIE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1877.

AV

IV.

| | Seite |
|---|-------|
| Ideen und Thatsachen, welche der Berzelius'schen elektrochemischen Theorie zu Grunde liegen | 23 |
| Elektrochemische Theorie | 27 |
| Spannungsreihe | 30 |
| Berzelius' wissenschaftlicher Charakter | 31 |
| Theorie der Säuren | 32 |
| Theorie der Basen | 33 |
| Theorie der Salze | — |
| Neutrale, saure und basische Salze | 35 |
| Berzelius und sein Antheil an der Entwicklung der Atomtheorie | 36 |
| Dumas' Angriffe in Bezug auf die Verdienste Berzelius' um Entwicklung der Atomtheorie | 39 |
| Der Ursprung des wissenschaftlichen Gewissens nach Zöllner | 41 |
| Berzelius' Zeichensprache | 43 |
| Berzelius' Leistungen im Allgemeinen | 44 |
| Bemerkungen | 46 |

V.

| | |
|--|----|
| Elektrolytische Untersuchungen von Faraday | 47 |
| Faraday und die elektrochemische Theorie | 49 |
| Berzelius' Beurtheilung des Gesetzes der elektrolytischen Actionen | 50 |
| Das Gesetz der elektrolytischen Actionen vereinbar mit der elektrochemischen Theorie durch Anwendung der Theorie des flüssigen Aggregatzustandes nach Clausius | 52 |
| Elektrolytische Zerlegung der Salze der Berzelius'schen Auffassung widersprechend | 53 |
| Daniell's Wasserstoffsäuren-Theorie | 54 |
| Zu weit gehende Folgerungen | 55 |
| Bemerkungen | — |

VI.

| | |
|--|----|
| Lavoisier's Ansicht über die Natur der Säuren | 56 |
| Entdeckung des Chlors | — |
| Ansichten über die Natur desselben von Scheele, Gay-Lussac, Thenard und Davy | 57 |
| Berzelius' Widerspruch | 58 |
| Die conservative Richtung Berzelius', eine Frucht seiner philosophischen Denkungsart | — |
| Die Wasserstoffsäurentheorie von Davy | 59 |
| Die Wasserstoffsäurentheorie von Liebig | 60 |

INHALTSVERZEICHNISS.

I.

| | Seite |
|--|-------|
| Chemische Verwandtschaft nach Hippokrates und Boerhave . . | 1 |
| Verwandtschaftstafeln nach Bergmann | 2 |
| Verwandtschaftslehre nach Berthollet | 3 |
| Verwandtschaft und Cohäsion | 4 |
| Verwandtschaft und Elasticität | 5 |
| Berthollet und Proust | 6 |
| Berthollet's Bedeutung | 7 |
| Pfaundler | — |
| Bemerkungen | 8 |

II.

| | |
|---|----|
| Atome der Alten | 12 |
| Dalton's Atomtheorie | 13 |
| Constante und multiple Proportionen | 25 |
| Bemerkungen | — |

III.

| | |
|--|----|
| Galvani's Entdeckung | 18 |
| Deutung derselben durch Galvani und Volta | — |
| Die Zerlegung des Wassers durch Nicholson und Carlisle . . . | 19 |
| Davy's elektrochemische Untersuchungen | 20 |
| Davy's elektrochemische Theorie | 21 |
| Schweigger's krystall-elektrische Theorie | — |
| Mängel derselben | 22 |

VIII

Inhaltsverzeichniss.

| | Seite |
|---|-------|
| De la Rive über den Werth chemischer Formeln | 104 |
| Ueberführung des Alkohols in Essigsäure durch Oxydation | 106 |
| Die Formel des Zuckers nach der Aethertheorie, Willkür der Interpretation | 107 |
| Ueberführung des Alkohols in Essigäther mittelst Chlor | 108 |
| Der Vortheil der Theorien nach Dumas | 109 |
| Liebig's Urtheil über die Aethertheorie Dumas' | 110 |
| Schlussbemerkung | 111 |
| Bemerkungen | — |

I.

Chemische Verwandtschaft, Ansichten hierüber von Hippokrates, Boerhave. Verwandtschaftstafeln von Stahel, St. F. Geoffroy, Bergman. Berthollet's Verwandtschaftslehre. Proust. Pfaundler. Bemerkungen.

Die Frage nach der Ursache der chemischen Vereinigung der Körper hat schon frühe den Geist der Naturforscher beschäftigt; die ersten Ansichten hierüber rühren von Hippokrates¹⁾ her, welcher den Satz aufstellte: Gleiches vereinige sich nur mit Gleichem²⁾.

Seine Zeitgenossen sowohl wie die Autoritäten folgender Jahrhunderte erkannten diesen Grundsatz an: in dem Gehalte eines gemeinsamen Principis suchte man die Ursache der Vereinigung verbindungsfähiger Stoffe, man nannte letztere verwandt und die Ursache ihrer Vereinigung war eben ihre Verwandtschaft oder, wie man es später auch bezeichnete, ihre Affinität³⁾.

Bis in das siebzehnte Jahrhundert erhielt sich diese Ansicht; erst Boerhave⁴⁾ erkannte und suchte durchzuführen, dass auch die Verbindung unähnlicher Körper als eine Folge ihrer Verwandtschaft aufzufassen sei. Boerhave verliess somit die seitherige, im Sinne des Wortes genommene Bedeutung und

legte so den Grund zu derjenigen Auffassung, welche wir heute mit dem Worte Verwandtschaft verbinden.

Nachdem man weiter erkannt hatte, dass die Verwandtschaft der verschiedenen Körper eine verschiedene sei, dass der eine Stoff mehr Neigung zeige, sich mit einem zweiten zu verbinden, als ein dritter, so lag der Gedanke nahe, die Reihenfolge zu bestimmen, in welcher ein Körper sich mit anderen verbinde. Dies geschah, nachdem bereits Glauber ⁵⁾ 1648, Boyle ⁶⁾ 1675, Majow ⁷⁾ 1679 dies ausgesprochen und versucht hatten, zuerst in ziemlich vollständiger Weise von Stahl ⁸⁾; derselbe bestimmte unter anderen eine Verwandtschaftsreihe des Schwefels in Bezug auf verschiedene Metalle; er fand, dass der Schwefel von Quecksilber durch Antimon, von Silber durch Blei, von Blei durch Kupfer, von Kupfer durch Eisen abgeschieden werde.

Im Jahre 1718 veröffentlichte St. F. Geoffroy ⁹⁾ in den Denkschriften der Pariser Akademie Verwandtschaftstafeln, tables des rapports ¹⁰⁾, deren Einrichtung längere Zeit beibehalten wurde; die Stoffe, deren Verwandtschaft zu einem dritten geprüft war, waren so geordnet, dass stets der nachfolgende eine geringere Verwandtschaft zu diesem zeigte, als der vorhergehende.

Eine wesentliche Verbesserung erfuhren diese Tafeln durch Bergman ¹¹⁾, welcher den Einfluss der Temperatur auf die Verwandtschaft in Berücksichtigung zog. Es geschah dies, wie es scheint, auf Anregung Baumé's ¹²⁾, welcher vorschlug, Verwandtschaftsreihen auf nassem und auf trockenem Wege zu unterscheiden; unter jenen verstand er die, welche Körper in Auflösung, also bei mittlerer Temperatur, und unter diesen die, welche sie bei erhöhter Temperatur, beim Schmelzen, zeigen.

Bergman stellte nach diesem Princip für 59 Stoffe solche Verwandtschaftstafeln auf. Diese Zusammenstellungen umfassen jedoch nur die Erscheinungen, welche als Wirkungen der einfachen Wahlverwandtschaft — *attractio electiva simplex* wie sie Bergman bezeichnete — anzusehen sind. Derselbe unterschied ferner, nachdem bereits Glauber dies versucht hatte

eine *attractio electiva duplex* und *multiplex*: die doppelte und mehrfache Wahlverwandtschaft¹³⁾. Guyton de Morveau¹⁴⁾ stellte auch die hierdurch bedingten Erscheinungen tabellarisch zusammen.

Die Ursache der Verwandtschaft war nach Bergman die allgemeine Schwerkraft; besonders modificirt war diese hier durch die verschiedene Gestalt und Stellung der kleinsten Theilchen. „Alle Körper haben Attraction zu einander, aber je zwei verschiedene Paare von Körpern äussern diese Attraction in verschiedener Stärke. Unter mehreren Materien wird also nur die eine oder die andere von einer gegebenen dritten Materie zur Verbindung angezogen werden, nämlich die, deren Atome mit den Atomen der dritten Materie durch den gegenseitigen Einfluss der Form und Stellung die grösste Attraction hervorbringen“¹⁵⁾. Die Grösse der Verwandtschaft zweier Substanzen ist aber unter denselben Umständen constant; deshalb glaubte auch Bergman, dass man die Erscheinungen der Verwandtschaft im Voraus bestimmen könne, wenn man die Attractionen der verschiedenen Körper ihrer Grösse nach kenne. Die Grösse der Verwandtschaft ist ferner unabhängig von der Menge der auf einander einwirkenden Substanzen; sie wird aber bestimmt durch die Menge, welche ein Körper zur Bildung einer Verbindung von einem anderen aufnimmt, in der Weise, dass je stärker die Verwandtschaft einer Materie ist, um so mehr von einer anderen Materie zu ihrer Sättigung erfordert werde.

Durch Aufstellung neuer und theilweise wesentlich anderer Gesichtspunkte erweiterte Claude Louis Berthollet¹⁶⁾ die Verwandtschaftslehre. Er nahm mit Bergman an, dass die allgemeine Anziehungskraft die Ursache der chemischen Verbindungsfähigkeit sei, die in den kleinsten Theilen als Affinität wirke. Aus diesem Grundsatz aber schloss er, dass bei der chemischen Vereinigung auch die auf einander wirkenden Gewichtsmengen in Betracht zu ziehen seien. Der chemische Effect einer Substanz war ihm ein Product, bestimmt erstens durch die Affinität und zweitens durch die vorhandene Menge; dieses



ganz bestimmten, sich sprungweise ändernden vorhanden seien, unterlag, so steht doch das, was er für die Begründung einer chemischen Statik that, noch heute unerreicht da. Es sind von Berthollet ausgesprochene und durch seine Begriffe von Elasticität und Cohäsion dem Verständniss näher gerückte Sätze, deren wir uns heute noch bedienen, um die Darstellung von Verbindungen durch einfache und doppelte Wahlverwandschaft auszudrücken.

Die idealen Ziele, welche Berthollet der Chemie gestellt hat, haben den beredtesten Ausdruck, die schönste Anerkennung in folgenden Worten Lothar Meyer's gefunden: „Wenn es die Aufgabe aller Naturwissenschaft ist, den ursächlichen Zusammenhang der Dinge so zu erforschen, dass wir für jeden möglichen Fall die eintretenden Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im Voraus bestimmen können, so ist das von Berthollet gesteckte Ziel auch für die Chemie sicherlich der Gipfelpunkt, auf welchen in letzter Linie alles Streben gerichtet sein muss. Es bleibt dieses Ziel unverrückt dasselbe, auch wenn die Annahme Berthollet's, dass Affinität und Gravitation derselben Ursache entspringen, nicht gerechtfertigt sein sollte. Wollen wir die chemischen Erscheinungen nicht als Wirkungen des blinden Zufalles betrachten, so müssen wir zugestehen, dass auch sie den allgemeinen Grundsätzen der Mechanik, den Gesetzen des Gleichgewichtes und der Bewegung, unterworfen sind, und dass „die Curve, welche ein einziges Atom beschreibt, ebenso fest bestimmt ist, wie die Bahn eines Planeten, dass zwischen beiden kein anderer Unterschied besteht, als der, welchen unsere Unwissenheit hineinträgt.“ Das höchste und letzte Ziel aller chemischen Forschung muss daher die Entwicklung der chemischen Statik und Mechanik sein, der Lehre vom Gleichgewicht der chemischen Kräfte und der Bewegung der Materie unter ihrem Einfluss“²⁴).

In neuester Zeit hat man versucht ein Verständniss der chemischen Processe durch Anwendung bestimmter Sätze aus der mechanischen Wärmetheorie zu gewinnen. Es sei mir gestattet, hier namentlich auf die Arbeiten Pfaundler's auf-

er definirte zuerst die Säuren und Basen in Bezug auf die Veränderung der Pflanzenfarben. Bis zu Boyle kannte man nur eine Analyse auf trockenem Wege; er machte zuerst Prüfungen auf nassem Wege. Obwohl Gegner der Jatrochemie, empfahl er doch die Anwendung chemischer Präparate als Heilmittel und suchte sich über die Wirksamkeit dieser zu unterrichten. Seine Schriften wurden in den verschiedensten Ländern gelesen und zu wiederholten Malen aufgelegt; sie erschienen in englischer und lateinischer Sprache. „Seinem Leben, welches nur eine zusammenhängende Reihe edler und die Wissenschaft fördernder Handlungen gewesen war, machte der Tod 1691 ein Ende.“ H. Kopp, l. c. S. 163 bis 172.

7) Majow, John, 1645 in der Grafschaft Cornwall geboren, studirte zuerst die Rechte, dann Medicin und starb 1679 als praktischer Arzt in Bath. Als das die Verbrennung Bedingende nahm er einen *spiritus nitro-aëreus* an; die Brennbarkeit beruhe auf einem Gehalt an schwefligen Theilchen. H. Kopp III, S. 134.

8) Stahl, Georg Ernst, geb. 1660 zu Ansbach, studirte zu Jena Arzneiwissenschaften; nach der Errichtung der Universität zu Halle dahin berufen, lehrte er dort 22 Jahre mit dem grössten Beifalle diese Wissenschaft; im Jahre 1716 folgte er einem Rufe nach Berlin als königlicher Leibarzt und starb dort 1734. H. Kopp I, S. 187. Stahl fasste die Beobachtungen und Theorien, welche bis zu seiner Zeit über Verbrennungserscheinungen bekannt waren, zusammen und suchte sie mittelst seiner Phlogistontheorie zu erklären. Er hielt an der von früher Zeit herrührenden Vorstellung fest, dass eine hervorragende chemische Eigenschaft eines Körpers auf einem Gehalt an einem bestimmten Bestandtheil beruhe. Da beim Verbrennen des Schwefels Vitriolsäure entsteht, so schloss er, dass der Schwefel aus Vitriolsäure und dem Brennbaren bestehe; dass ferner das Brennbare im Schwefel identisch sei mit dem Brennbaren in der Kohle glaubte Stahl durch Reduction des schwefelsauren Salzes mittelst Kohle nachgewiesen zu haben; beim Glühen vereinige sich das Brennbare in der Kohle mit der Vitriolsäure und es entsteht wieder Schwefel, der in der gebildeten Schwefelleber mittelst Säuren nachgewiesen werden kann. Diese Anschauung wird auf alle brennbaren Körper übertragen; alle enthalten dasselbe brennbare Princip, welches Stahl als Phlogiston bezeichnete: dieses Phlogiston verbindet sich bei allen Reductionsprocessen mit dem Körper, bei allen Oxydationsprocessen tritt es aus demselben aus.

In hohem Grade wahrheitsliebend verschmähte es Stahl sich mit fremden Federn zu schmücken; selbst seine Phlogistontheorie, die doch sein eigenstes Werk war, schrieb er zum grossen Theile seinem verehrten Lehrer Becher zu. *Becheriana sunt, quae profero* pflegte er bescheiden zu sagen. Es ist nie vorgekommen, dass von Stahl die Priorität einer Entdeckung oder Behauptung reclamirt worden ist.

9) Geoffroy, Stephan Franz, geb. 1672 zu Paris, anfänglich Pharmaceut, dann Doctor Medicinae, wurde er 1707 zum Professor der Chemie an dem Jardin des plantes, 1709 am Collège royal ernannt; er gehörte im

¹⁶⁾ Berthollet, Claude Louis, Graf, geb. 1748 in Savoyen, gest. 1822 in Arcueil bei Paris; einer der berühmtesten Chemiker der damaligen Zeit; heute noch unerreicht durch seinen *Essai de statique chimique*, 2 vol. Paris 1803, welcher auch in das Deutsche übersetzt worden ist. H. Kopp l. c. I, S. 329 bis 339.

¹⁷⁾ Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie 3. Aufl., I, S. 667.

¹⁸⁾ Regnault-Strecker, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie 6. Aufl., S. 331.

¹⁹⁾ Graham-Otto l. c. S. 667.

²⁰⁾ Regnault-Strecker l. c. S. 331.

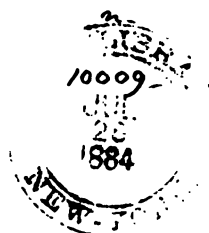
²¹⁾ Graham-Otto l. c. S. 670.

²²⁾ Proust, Joseph Louis, geb. 1755 zu Angers; Apotheker, dann Professor der Chemie an der Artillerieschule zu Segovia, später zu Salamanca und schliesslich zu Madrid. Der spanisch-französische Krieg machte seinen Aufenthalt in Spanien unmöglich; Proust musste fliehen und wurde dadurch in Dürftigkeit versetzt, bis er 1816 zum Mitglied der Pariser Akademie ernannt wurde; das hierdurch erhaltene Einkommen wurde noch durch eine Pension vergrössert, welche ihm Ludwig XVIII. gewährte. Von seinen Untersuchungen haben diejenigen vorzügliche Wichtigkeit, durch welche er die constante Zusammensetzung der Verbindungen gegen Berthollet bewies. H. Kopp l. c. I, S. 357.

²³⁾ Näheres über diesen wichtigen Streit s. H. Kopp, Geschichte der Chemie II, S. 368 und 369; H. Kopp, Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit S. 234 bis 245; Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie S. 43 bis 48.

²⁴⁾ Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie S. 2.

²⁵⁾ Pfaundler, Beiträge zur chemischen Statik. Pogg. Ann. CXXXI, 60. Der „Kampf ums Dasein“ unter den Moleculen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik Pogg. Ann. Jubelband CLXXXII; Chemisches Centralbl. f. 1874, S. 248.



Alle Rechte vorbehalten.

ROY VAN
JUL 23
1884

Idee nicht weiter und versuchte auch nicht analytische Belege hierfür beizubringen.

Erst Dalton¹⁾ fasste die zerstreut liegenden Ideen zusammen und legte sie in seinem berühmten Werke: *New system of chemical Philosophy* nieder, welches in den Jahren 1808 bis 1810 erschien. Er war der erste, welcher mit dem Begriff Atom zugleich die Vorstellung von einem bestimmten Gewichte derselben verbunden und welcher den Weg angegeben hat, letzteres relativ zu bestimmen.

„Die chemische Analysis und Synthesis,“ sagt Dalton, „gehen nicht weiter als auf die Trennung eines Theilchens von dem anderen und auf ihre Wiedervereinigung. Nun liegt aber eine neue Schöpfung oder Zerstörung der Materie ausserhalb der Grenzen chemischer Wirksamkeit. Wir könnten ebensowohl versuchen, einen neuen Planeten in das Sonnensystem einzuführen oder einen schon vorhandenen zu vernichten, als das Theilchen Wasserstoff zu schaffen oder zu zerstören. Alle Veränderungen, welche wir hervorzubringen im Stande sind, beschränken sich darauf, Theilchen, welche sich im Zustande der Cohäsion oder der chemischen Verbindung befinden, zu trennen, und solche zu verbinden, welche vorher entfernt von einander waren. Mit Recht hat man bei allen chemischen Untersuchungen es als einen wichtigen Gegenstand angesehen, das relative Gewicht der einfachen Körper, welche einen zusammengesetzten bilden, auszumitteln. Allein unglücklicher Weise endigte sich die Untersuchung hier; obgleich man aus den relativen Gewichten in der Masse die relativen Gewichte der letzten Theilchen oder Atome hätte schliessen können, woraus sich ihre Anzahl und Gewicht in verschiedenen anderen Zusammensetzungen würde ergeben haben, um künftige Untersuchungen zu unterstützen und zu leiten und ihre Resultate zu berichtigen.“

„Nun ist es eine der Hauptrücksichten dieses Werkes zu zeigen, wie wichtig und vortheilhaft es sei, auszumitteln: die relativen Gewichte der letzten Theilchen, sowohl der einfachen als zusammengesetzten Körper; die Anzahl

der einfachen, elementarischen Theilchen, welche ein zusammengesetztes Theilchen bilden, und die Anzahl von weniger zusammengesetzten Theilchen, welche in die Bildung eines mehr zusammengesetzten Theilchens eingehen. Wenn zwei Körper wie *A* und *B* geneigt sind, sich chemisch zu verbinden, so ist Folgendes die Ordnung, in welcher die Verbindungen stattfinden können, wo mit der einfachsten der Anfang gemacht wurde, nämlich:

| | Verbindung |
|---|------------|
| Ein Atom von <i>A</i> + 1 Atom von <i>B</i> = 1 Atom von <i>C</i> , | zweifache |
| Ein Atom „ <i>A</i> + 2 Atome „ <i>B</i> = 1 Atom „ <i>D</i> , | dreifache |
| Zwei Atome „ <i>A</i> + 1 Atom „ <i>B</i> = 1 Atom „ <i>E</i> , | dreifache |
| Ein Atom „ <i>A</i> + 3 Atome „ <i>B</i> = 1 Atom „ <i>F</i> , | vierfache |
| Drei Atome „ <i>A</i> + 1 Atom „ <i>B</i> = 1 Atom „ <i>G</i> , | vierfache |
| u. s. w. | u. s. w. |

„Folgende allgemeine Regeln können als Richtschnur für alle unsere Untersuchungen in Hinsicht der chemischen Synthesis angenommen werden. Erstens: Wenn nur eine Verbindung aus zwei Körpern erhalten werden kann, so muss man vermuthen, dass dieselbe eine zweifache sei, es sei denn, dass sich eine Ursache zur Annahme des Gegentheiles vorfindet. Zweitens werden zwei Verbindungen bemerkt, so muss man vermuthen, dass es eine zweifache und dreifache sei. Drittens werden drei Verbindungen erhalten, so kann man erwarten, dass die eine eine zweifache, die beiden anderen dreifache Verbindungen sein werden u. s. w.“²⁾

Aufgabe und Zweck jeder naturwissenschaftlichen Theorie ist, eine Reihe von Naturerscheinungen oder beobachteten Regelmässigkeiten mit einer allgemeinen Naturkraft oder einem zu diesem Zweck aufgestellten Grundsatz so in Verbindung zu setzen, dass dieselben mit der Nothwendigkeit eines logischen Schlusses daraus folgen.

Dieser Aufgabe genügt die Dalton'sche Atomtheorie vollkommen, wenn man sich nur klar bewusst ist, was sie erklären soll, nämlich: warum die Körper, welche in Verbindungen ein-

gehen, immer mit demselben Gewichtsverhältniss oder mit einem Vielfachen davon vorhanden sind. Zu diesem Zwecke wird nun angenommen: Verbindungen entstehen durch Aneinanderlagerung von Atomen; diese sind die letzten untheilbaren, unzerstörbaren und mit einem bestimmten Gewicht begabten Theilchen der Materie.

Die Unterscheidungen zwischen einem „Gesetz der constanten Proportionen“ und einem solchen der multiplen sind der Atomtheorie ganz fremd. Wenn der Körper *A* und *B* sich nur in einem Verhältniss verbindet, in welchem sich die Anzahl der Atome verhält wie 1 : 1, z. B. Chlorwasserstoff, HCl , so soll dies nach dem „Gesetz der constanten Proportionen“ geschehen. Vereinigen sich aber die Körper in mehreren Verhältnissen, so dass z. B. die Atomgewichte sich verhalten wie 2 : 3, so soll dies nach dem „Gesetz der multiplen Proportionen“ erfolgen.

Diese Unterscheidung wurde wahrscheinlich zu der Zeit gemacht, wo man die Atomtheorie ihrem ganzen Inhalte nach fallen liess, wo man damit umging, den Begriff Atom als einen hypothetischen¹⁾ aus der Wissenschaft ganz zu verbannen und in welcher man sich nur an den Aequivalentbegriff als einen von jeder Hypothese freien zu halten versuchte.

Dalton bedurfte dieser Distinction nicht; denn beide Gesetze sind enthalten in der Hypothese: dass die Verbindung erfolgt durch Vereinigung der Atome, woraus sich dann zwei Fälle ergeben: 1) es vereinigt sich je ein Atom eines Körpers mit je einem Atom eines anderen; 2) es vereinigen sich je ein Atom oder mehrere des einen mit mehreren eines anderen Körpers.

Die Unterscheidung von constanten und multiplen Verhältnissen hat zu einem in neuester Zeit entstandenen Missverständniss der Atomtheorie geführt, auf welches später zurückzukommen sein wird. Hier ist zu betonen, dass beide Verhältnisse mit gleicher Nothwendigkeit aus der Atomtheorie folgen und letztere eine Erklärung beider in sich schliesst.

¹⁾ John Dalton, geb. 1766 in Eaglesfield in Cumberland, Sohn eines armen Wollenwebers, war schon in seinem fünfzehnten Lebensjahre Hilfs-

lehrer an einer Elementarschule, wurde 1793 Lehrer der Mathematik und Physik am New College zu Manchester, von wo aus er in verschiedenen Städten Englands, namentlich in London, Leeds, Birmingham und Glasgow, Vorlesungen über Chemie hielt. 1817 wurde er Präsident der Literary and Philosophical Society zu Manchester, 1822 Mitglied der Royal Society zu London, er starb 1844 zu Manchester. „Fern von jener so häufigen Sucht, für bedeutende wissenschaftliche Verdienste auch glänzende äussere Verhältnisse als Belohnung in Anspruch zu nehmen, oder Erweiterungen in der wissenschaftlichen Erkenntniss zunächst in ihren Anwendungen zu verwerthen, um sich eine angenehmere persönliche Lage zu verschaffen, zeigte Dalton in seiner Anspruchsalosigkeit, was Reichtum betrifft, jenen echten, jetzt so seltenen, philosophischen Geist, der in der Erforschung der Wahrheit eine so grossartige Belohnung findet, dass er daneben die vergänglichen Zeichen von Anerkennung der Menschen gering achtet.“ H. Kopp, Geschichte der Chemie I, S. 364. Die bedeutendste Leistung Dalton's war die Aufstellung der atomistischen Theorie.

²⁾ Ein neues System des chemischen Theiles der Naturwissenschaft von John Dalton. Aus dem Englischen übersetzt von Friedrich Wolf. Berlin 1812.

³⁾ H. Kopp: Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit S. 438. Dr. A. Ladenburg: Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie etc. S. 112.

III.

Entwicklung der elektrochemischen Theorien. Galvani's Entdeckung. Deutung derselben durch ihn und Volta. Zerlegung des Wassers durch Nicholson und Carlisle. Davy's elektrochemische Entdeckungen. Elektrochemische Theorie Davy's. Mangel derselben. Elektrochemische Theorie von Schweigger.

Die Atomtheorie berührt nur das Quantitative in den Verbindungserscheinungen; sie giebt, vollständig genügend, eine Erklärung davon, dass sich die Körper immer nur in ganz bestimmten Gewichtsmengen oder in Vielfachen von diesen vereinigen; das Qualitative in den Verbindungserscheinungen, die Ursache der Verbindung überhaupt zu erklären, liegt ausserhalb ihres Zweckes. Die Berthollet'sche Theorie, welche vorzüglich diese Seite der Verwandtschaftserscheinungen aufzuklären bemüht war, durfte für lange Zeit als vollständig widerlegt betrachtet werden, nachdem es sich als unmöglich herausgestellt hatte, die quantitative Seite der Verbindungen mit ihrer Grundlage zu vereinbaren.

Ueberhaupt war der Einfluss der Dalton'schen Ideen ein so tief gehender, dass mehrere Jahrzehnte das Bestreben dahin ging, die Chemie ausschliesslich in der Richtung der atomistischen Betrachtungsweise auszubilden. Und wenn doch wieder auf der anderen Seite versucht wurde, auch über die Art und den Grund der Verbindung sich Rechenschaft abzulegen, so war es zunächst eine Entdeckung, welche auf dem Gebiete der Physik gemacht wurde und die in fruchtbringendster Weise auch in der Chemie Anwendung finden sollte.

Im Jahre 1790 entdeckte Galvani, Professor der Anatomie zu Bologna, dass präparirte Froschschenkel so oft in Zuckung geriethen, als aus dem Conductor einer in der Nähe befindlichen Elektrisirmaschine Funken gezogen wurden. Galvani, weit entfernt hier eine Erscheinung des Rückschlages zu erkennen, glaubte, dass hier eine Einwirkung der Reibungselektricität auf die von ihm angenommene thierische statthabe. Um nun zu untersuchen, ob die atmosphärische Elektricität in derselben Weise auf die thierische einwirke, hing Galvani solche Froschpräparate mittelst eines kupfernen Hakens an das eiserne Gitter seines Gartens. So lange die Froschschenkel freihingen, zeigten sich keine Zuckungen, sowie aber dieselben das Eisen berührten, traten letztere ein. Da der Versuch im Zimmer unter denselben Umständen wiederholt dieselben Erscheinungen darbot, so war ein Einfluss der atmosphärischen Elektricität ausgeschlossen. Galvani aber ersah in diesem Experiment eine Bestätigung seiner Ansicht über die Vertheilung der thierischen Elektricität in den Muskeln.

Der Hauptsitz der thierischen Elektricität sind gemäss dieser die Muskeln; jede Muskelfiber stelle eine kleine Leydner Flasche dar, ihr Inneres ist +, ihre Oberfläche — elektrisch. Der ganze Muskel ist eine Batterie von Leydner Flaschen. Der Nerv versieht die Stelle des Conductors. Muskelbewegungen entstehen durch eine Ausgleichung der inneren und äusseren Elektricität des Muskels mittelst der Nerven. Die Ausgleichung der Elektricitäten im Froschschenkelpräparate wird durch Ansetzung eines metallischen Bogens befördert.

Alexander Volta, der diese Versuche mit der grössten Sorgfalt wiederholte, kam zu einer ganz anderen Auffassung; er fand, dass die Zuckungen nur dann mit Sicherheit zu erwarten seien, wenn die Nerven und Muskeln verbindende Metallleitung aus zwei verschiedenen Metallen bestehe; er schloss daraus, dass durch die Berührung heterogener Metalle Elektricität erregt werde, die beim Ausgleichen die Zuckungen des Froschpräparates veranlasse, welches in diesem Falle nur als ein empfindliches Elektroskop zu betrachten sei. .

Der hierüber sich zwischen Galvani und Volta erhebende Streit endete schliesslich mit der Anerkennung der Auffassung Volta's, nachdem dieser durch seine bekannten Fundamentalversuche den Beweis geliefert hatte, dass überhaupt bei der Berührung zweier verschiedener Metalle Elektrizität entwickelt werde.

Durch die Entdeckung der nach ihm benannten Säule setzte Volta dann die Physiker und Chemiker in Stand, die verstärkten Wirkungen dieser Elektrizität beobachten zu können. Volta machte hiervon in einem Briefe an J. Banks vom 20. März 1800 die erste Mittheilung; am 30. April desselben Jahres machten W. Nicholson und Carlisle bereits die denkwürdige Beobachtung, dass bei der Entladung der Säule durch das Wasser dasselbe in seine gasförmigen Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt werde. Ausgedehnter waren die Beobachtungen, welche Berzelius und Hisinger 1803 veröffentlichten. Dieselben setzten elf verschiedene Salze den Wirkungen des galvanischen Stromes aus und fanden, dass bei der Entladung desselben durch Salzlösungen eine Trennung der Bestandtheile in der Weise eintritt, dass sich an dem negativen Pole die Alkalien und Erden, an dem positiven Säuren und der Sauerstoff sich ansammeln und ausscheiden. Die Vorstellung, welche sich beide damals von diesem Vorgange machten, war eine ziemlich unklare; sie meinten, dass die einen Bestandtheile eine Attraction, die anderen eine Repulsion durch den elektrischen Strom erlitten.

Einige Jahre später beschäftigte sich Davy mit den durch den elektrischen Strom hervorgerufenen Zersetzungen; er schien hierzu zunächst durch die merkwürdigen Angaben veranlasst worden zu sein, welche über die Entstehung ganz neuer Körper unter dem Einfluss des galvanischen Stromes in Flüssigkeiten berichteten, die hiervon nichts enthielten. Davy berichtigte nicht allein diese falschen Angaben ¹⁾, indem er die Ursache derselben erkannte und nachwies, sondern er machte auch mittelst dieses Agens Entdeckungen, die zu den denkwürdigsten gehören, welche die Geschichte der Chemie aufzuweisen hat.

Unter den 33 Elementen, welche Lavoisier aufführte, be-

20 Davy's elektrochemische Untersuchungen

finden sich auch Kalk, Magnesia und Baryt. Lavoisier war auf Grund von Analogien der Ansicht, dass diese Erden die Oxyde unbekannter Metalle seien. Von den fixen Alkalien, Kali und Natron, dagegen nahm er an, dass sie als wesentlichen Bestandtheil Stickstoff enthielten; er folgerte dies aus Entdeckungen, welche Berthollet über die Zusammensetzung des Ammoniaks gemacht hatte. Von dieser Ansicht war Lavoisier so durchdrungen, dass er diese Stoffe nicht einmal in der Liste der bis dahin unzerlegten Substanzen auführte; indess theilte ausser Lavoisier kein anderer Chemiker diese Vermuthung und die Alkalien wurden wie die alkalischen Erden bis zum Jahre 1807 für unzerlegbare Stoffe gehalten. In diesem Jahre gelang es nun Davy schwach befeuchtetes Aetzkali und Aetznatron durch den Strom einer kräftigen Volta'schen Säule zu zerlegen in Kalium und Natrium, welche sich an dem negativen Pol, und in Sauerstoff, der sich an dem positiven Pol ausschied; auf demselben Wege isolirte er 1808 das Baryum, das Strontium, das Magnesium und das Calcium oder er setzte doch wenigstens, da die Reindarstellung einiger dieser Metalle nicht vollständig gelang, ausser Zweifel, dass die alkalischen Erden Verbindungen dieser Metalle mit Sauerstoff seien.

Es ist klar, dass Entdeckungen von solcher Tragweite auf einen Zusammenhang zwischen Affinität und Elektricität hinweisen mussten. Davy's genialem Forscherblick konnte dies nicht entgehen; er war auch der erste, welcher eine elektrochemische Theorie aufstellte. Aus seinen Beobachtungen zog derselbe folgende Folgerungen: Chemische und elektrische Erscheinungen sind als die Wirkungen einer und derselben Kraft anzusehen; elektrische Erscheinungen treten ein, wenn die Körper in grösseren Massen auf einander einwirken, chemische dagegen, wenn die kleinsten Theilchen derselben mit einander in Berührung kommen und vollständige Freiheit der Bewegung besitzen. Durch den Contact zweier verschiedener Körper entsteht eine elektrische Spannung in der Weise, dass der eine in den positiven, der andere in den negativen Zustand versetzt 1, dadurch wird beiden ein Anziehungsvermögen ertheilt.

Ist nun nach Lagerung der kleinsten Theilchen eine chemische Verbindung möglich, so erfolgt diese, indem die entgegengesetzten Elektricitäten sich ausgleichen, durch letzteres findet die bei chemischen Verbindungen auftretende Licht- und Wärmeentwicklung ihre Erklärung.

Der Umstand, dass mit der Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der Affinität eintritt, fand durch die Beobachtung der Steigerung der elektrischen Spannung unter denselben Bedingungen eine der Theorie conforme Erklärung.

Bei der elektrochemischen Zerlegung wird den Stoffen diejenige Elektricität wieder ertheilt, welche ihnen vor der Verbindung eigenthümlich war; der ausgeschiedene Körper wird dann von dem Pol angezogen, der die ihm entgegengesetzte Elektricität besitzt.

Diese Theorie führt also die Verwandtschafterscheinungen auf die elektrischen zurück, indem sie einen causalen Zusammenhang letzterer mit ersteren thatsächlich nachweist. Unaufgeklärt bleibt aber durch dieselbe die Ursache des Zusammenhaltes einer Verbindung; denn, wenn bei chemischen Processen die negativen und positiven Elektricitäten, die die Ursache der Anziehung waren, sich ausgleichen, so lässt sich nicht einsehen, warum nach erfolgtem Ausgleich eine Anziehung, von der die entstandene Verbindung das Zeugniß ist, noch stattfindet. Wenn also die Davy'sche Theorie auf die Dauer dem Bedürfniss des Verstandes nicht genügte, so liegt die Ursache zunächst darin, nicht etwa in dem Umstande, dass sie eine Contacttheorie ist, denn das ist die Berzelius'sche auch.

Fast gleichzeitig erschien von Schweigger eine „krystall-elektrische“ Theorie, welche die Affinitätserscheinungen und den Aggregatzustand der Körper erklären sollte. Die Grundzüge derselben sind:

Alle Körper bestehen aus krystallinisch kleinsten Theilchen, Differentialen, deren Krystallgestalt die der Körper bedingt.

Ein Differential hat so viel Pole, als seiner Gestalt Ecken zukommen.

Die sich diametral entgegengesetzten Pole enthalten ent-

gegengesetzte Elektricitäten, so lange der Körper fest oder tropfbar-flüssig bleibt.

Ist der Körper fest, so stehen die freien Elektricitäten in den entgegengesetzten Polen nicht im Gleichgewicht mit einander; so enthalten feste Säuren in den negativen Polen mehr freie Elektricität, als in den positiven, in den Oxyden findet das Umgekehrte statt.

In den flüssigen Körpern sind die Elektricitäten aller Pole gleich stark; durch dieses Gleichgewicht der Elektricitäten in den Differentialen ist die leichte Verschiebbarkeit der Flüssigkeiten bedingt.

In den elastisch-flüssigen Körpern besitzen alle Pole eines Körpers dieselbe Elektricität, indem die Expansionskraft der Gasarten eine Folge der elektrischen Abstossung ist.

Chemische Verbindungen entstehen durch Anziehung der entgegengesetzt elektrischen Pole der Differentiale.

Diese Theorie hat sich keine allgemeine Anerkennung verschafft; der Grund hiervon mag wohl in folgenden Mängeln liegen: erstens sind der Hypothesen zu viele und zu willkürliche; warum Differentiale annehmen, nachdem bereits Atome allgemein angenommen wurden? Zweitens leiten sich aus den Hypothesen die Erscheinungen durchaus nicht ungezwungen ab: so ist durchaus nicht ersichtlich, warum in den flüssigen Körpern gerade ein elektrisches Gleichgewicht der Differentiale vorhanden sein soll, da doch in diesem Zustande die Körper eine erhöhte chemische Affinität zu besitzen pflegen, was schon in dem uralten Satze: *corpora non agunt nisi fluida* behauptet ist. Ferner würde es wohl noch einer besonderen Clausel bedürfen, um die Existenz einer Verbindung in gasförmigem Zustand annehmen zu können, wenn alle Pole dieselbe Elektricität besitzen sollen.

Gleichwohl enthält diese Theorie Momente, welche Berzelius genial zu benutzen verstanden hat: es sind dies die Annahme von Polen in dem kleinsten Theilchen eines Körpers und die der verschiedenen Stärke der freien Elektricitäten in diesen.

¹⁾ H. Kopp, Geschichte etc. II, S. 333.

IV.

Elektrochemische Theorie von Berzelius. Ideen und Thatsachen. Theorie. Berzelius' wissenschaftlicher Charakter. Theorie der Säuren, Basen und Salze. Berzelius' Einfluss auf die Entwicklung der Atomtheorie. Dumas' Angriffe. Berzelius' Zeichensprache. Allgemeine Leistungen Berzelius'.

Licht, Wärme, Magnetismus und Elektricität gehören zu den Dynamiden und wir verstehen darunter das, was Kraft, δύναμις, und Form, εἶδος, hat.

Ein unbekanntes Etwas, nennen wir es Elektricum, Aether oder sonst wie, ist überall in der Natur verbreitet, durchdringt alle Körper ohne den geringsten Widerstand und ist für unsere Sinne nicht wahrnehmbar. Unter dem Einfluss besonderer Umstände jedoch theilt es sich in das, was man als negative und positive Elektricität bezeichnet hat, und wird dann für die Sinne wahrnehmbar, indem beide Elektricitäten fortwährend bestrebt sind, sich wieder zu verbinden und so den indifferenten, unelektrischen, weil nicht in die Sinne fallenden Zustand wieder herbeizuführen. Die Elektricitäten lassen sich von einem Körper auf einen anderen übertragen, werden aber durch ungleiche Körper ungleich fortgepflanzt; einige Körper setzen der Fortpflanzung fast gar keinen Widerstand entgegen, wie die Metalle, die wir deshalb elektrische Leiter nennen, andere leiten weniger rasch, wie Wasser, welche wir dann als Halbleiter bezeichnen, und wieder andere, wie Glas, Seide, Harz, leiten fast

gar nicht; wir heissen sie Nichtleiter. Die $+E$ zieht die $-E$ an, stösst aber die $+E$ ab; die $-E$ zieht die $+E$ an und stösst die $-E$ ab. Um das Gleichgewicht zu suchen, gehen beide in entgegengesetzter Richtung und verwandeln sich dann ausserhalb des Körpers in das, was man als $0E$ bezeichnet.

Die beiden Elektricitäten häufen sich bei einem Körper an zwei entgegengesetzten Punkten, den Polen, an; die Linie, welche beide Pole verbindet, heisst man die Polarisationsaxe; in der Richtung dieser nehmen beide Elektricitäten an Intensität fortwährend ab, so dass an einer Stelle, die wir Indifferenzebene nennen, beide Dynamide sich scheinbar im Gleichgewicht befinden. In der Richtung dieser Axe bleiben die beiden Elektricitäten getrennt; vereinigen können sie sich nur auf Wegen, welche ausserhalb des polarisirten Körpers liegen; die Ursache dieser Verhältnisse ist uns unbekannt.

Die Vorstellung, welche sich Berzelius von dem Verhalten der beiden Elektricitäten in einem Körper gebildet hatte, scheint durch die merkwürdigen Erscheinungen, welche an manchen krystallisirten Körpern, namentlich an Turmalinkrystallen auftreten, hervorgerufen worden zu sein. Erhitzt man einen Turmalinkrystall mässig, so findet man, dass er während seines Erkaltens elektrisch-polarisch wird; seine Enden stellen die Pole dar, während die Polarisationsaxe parallel mit der Axe des Krystalles ist; in der Mitte der beiden Pole befindet sich eine unelektrische Stelle, die Indifferenzebene; von da an zeigt sich nach beiden Seiten hin freie Elektricität, welche gegen das Ende des Krystalles rasch zunimmt und dort am stärksten ist. Zerbricht man den polarischen Krystall quer auf der Indifferenzebene, so sind die beiden neuen Enden polarisch und zwar das der $+$ Hälfte mit $-E$, und das der $-$ Hälfte mit $+E$. Werden die beiden Bruchflächen dicht an einander gelegt, so heben sich die entgegengesetzten Elektricitäten auf und es entsteht dann wieder eine Indifferenzebene. Dieses Verhältniss zeigt, dass die Polarität nicht den Enden des Krystalles angehört, sondern in der Polarisationsrichtung jedem Theile des Krystalles angehören kann und dass die Polarität des Ganzen die

Summe der Polarität aller kleinsten Theilchen ist, daher auch in einem entzwei gebrochenen polarischen Krystall, so lange die Theile vereinigt sind, die Polarität doppelt so intensiv ist als in den einzelnen Theilen nach der Trennung.

Die Fundamentalversuche sowie die Säule Volta's werden im Sinne der Contacttheorie gedeutet und bilden nach ihm den Schlüssel zu dem gegenwärtigen theoretischen Lehrgebäude der Chemie. Die chemische Theorie der elektrischen Säule, welche von de la Rive, Faraday und Anderen vertreten werde, suche in dem Auftreten der chemischen Reactionen in der Säule die Ursache der Elektricitäts-erregung und habe so das für die Ursache genommen, was offenbar die Wirkung derselben sei.

Setzen sich die Elektricitäten ins Gleichgewicht durch Leiter, die vollkommen hinreichend sind, ihnen den Durchgang zu gestatten, so verschwinden sie als $0E$, ohne Zeichen von Licht- und Wärmeentwicklung. Ist dagegen die Capacität des leitenden Körpers für die Quantität von Elektricitäten, die dadurch entladen werden soll, zu gering, so wird seine Temperatur erhöht, nach Umständen von gelinder Erwärmung bis zum Glühen, bis zum Schmelzen des Leiters ja bis zu seiner Verflüchtigung in Gasform.

Jedes Atom eines Körpers ist polarisch, d. h. es enthält beide Elektricitäten. Die Polarität ist eine den Atomen innewohnende Eigenschaft; es ergiebt sich dies daraus, dass polarische Körper indifferenten polarisch machen oder eine bereits bestehende Polarität erhöhen können. Aus der Polarität der kleinsten Theilchen entsteht die Polarität der Massen. Kommen zwei Körper mit einander in Berührung, so entsteht dadurch eine verstärkte Polarität, indem entweder diese an der Berührungsstelle entgegengesetzte Polarität von einander aufnehmen oder indem sie einander entgegengesetzte Polaritäten neutralisiren; werden sie getrennt, so ist der Ueberschuss frei.

Da die Polarität durch Zunahme der Wärme erhöht, durch die Abnahme derselben vermindert wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei Abwesenheit aller Wärme, bei dem absoluten 0-Punkt auch jede polarische Eigenschaft fehle. Berzelius

schränkt dadurch die gemachte Annahme von der allen Atomen innewohnenden Polarität dahin ein, dass diese vielmehr als eine Function der Wärme erscheint. Es ist dies ein werthvolles Zugeständniss; es zeigt auf der einen Seite den weittragenden Blick Berzelius', auf der anderen wird hier die Möglichkeit gegeben, die Grundlagen der Theorie im Sinne der neueren Erfahrungen zu erweitern; ein Verfahren, welches stets wissenschaftlicher sein wird, als die heute so beliebte Negation.

Die Atome haben nach ihrer Natur die eine oder die andere Elektricität in vorherrschendem Grade. Man kann dies durch folgenden Versuch nachweisen. Lässt man den Rauch von brennendem Kalium zwischen den beiden geladenen Conductoren einer Elektrisirmaschine aufsteigen, so geht derselbe nicht in der Mitte der Knöpfe in die Höhe, sondern wird von dem mit elektronegativer Elektricität geladenen Conductor angezogen und darauf niedergeschlagen. Lässt man umgekehrt den Rauch von brennendem Phosphor, der aus Phosphorsäure, einem stark elektronegativen Körper, besteht, aufsteigen, so wird dieselbe von dem Conductor der positiven Elektricität angezogen.

Berzelius erkennt sehr wohl, dass die Ursache des Vortretens der einen Elektricität keineswegs genügend zu erklären ist, aber die Annahme einer solchen stösse doch auf keine solchen Schwierigkeiten, wie die Annahme Ampère's.

In dem Verhalten magnetisch-polarer Körper finde man häufig ein Analogon, welches erstere Annahme berechtigt erscheinen lasse; es sei hier ein häufig vorkommender Fall, dass der eine Pol eine grössere Intensität besitze, als der andere; diese rühre aber nicht davon her, dass die getrennten $+M$ und $-M$ nicht der Menge nach einander entsprechen, sondern daher, dass der eine im Polende concentrirt ist, während sich der andere über eine grössere Oberfläche des Körpers ausbreitet hat.

Ferner sind den Atomen mehrere Polarisationsachsen zuzuschreiben, da es sonst unerklärlich wäre, wie ein Atom mehr als ein anderes binden könnte. Im Allgemeinen zeigten Grund-

stoffe mit hervorragend positiver Elektricität Neigung sich mit mehreren Atomen solcher Grundstoffe mit negativer Elektricität zu verbinden; der Sauerstoff zeichne sich unter den Körpern dieser Art namentlich aus.

Die Erfahrung zeige, dass ein elektropositiver Körper, der sich mit einem Atom eines elektronegativen vereinige, noch stark elektropositiv sein kann; mit zwei Atomen sei er es nur wenig oder er werde ganz indifferent und mit noch mehr werde er mehr und mehr elektronegatig; dies beweise, dass die Kraft des negativen Poles bedeutend wachse und dies berechtiige zu der Vorstellung, dass sie in einem Punkte angesammelt sei.

Auf Grund dieser Vermuthungen und Thatsachen basirt nun Berzelius seine elektrochemische Theorie, welche in nachfolgenden Sätzen zusammengefasst ist.

Elektrochemische Theorie.

1. Einfache und zusammengesetzte Atome sind elektrisch-polarisch; der eine Pol hat meist eine überwiegende Kraft. Nach der Art des vorherrschenden Poles unterscheidet man elektropositive und elektronegative Körper.

2. Jemehr die Polarität eines Körpers ausgesprochen ist, um so mehr überwiegt die Intensität der einen Polkraft; um so grösser ist auch das Vereinigungsbestreben namentlich mit solchen Körpern, welche die entgegengesetzte Polarität vorherrschend haben. Der stärkste elektropositive Körper, das Kalium, vereinigt sich mit dem stärksten elektronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer Kraft, die grösser ist als jede, mit der andere chemische Verbindungen entstehen. Direct kann diese Kraft nur durch den elektrischen Strom aufgehoben werden.

3. Die Atome, welche sich vereinigen, ziehen sich mit ihren entgegengesetzten vorherrschenden Polen an, legen sich mit diesen, wenn sie frei beweglich sind, an einander und halten sich mit einer Kraft gebunden, welche der Intensität der entgegengesetzten Polkräfte entspricht. Bei der Vereinigung eines Atoms mit mehreren anderen von entgegengesetzter Elektricität werden

durch die Pole der letzteren eine gleiche Anzahl von Polen in ersteren hervorgerufen.

4. Wenn die sich vereinigenden Körper keine entgegengesetzte Pole vorherrschend haben, so ruft der Körper, welcher überhaupt die grösste Polarität hat, die entgegengesetzte in dem weniger stark polaren hervor. So gehören Zink und Kupfer zu den elektropositiven Körpern; aber Zink ist dies in höherem Grade als Kupfer, bei Berührung des Zinks mit Kupfer wird deshalb bei diesem die negative Elektricität hervorgerufen.

5. Die Polarität zusammengesetzter Atome wird bedingt durch die ihrer Grundstoffe. Sind beide Atome elektropositiv, so ist es die Verbindung ebenfalls; sind beide Atome elektronegativ, so folgt für die Verbindung letzteres. Ein stark positives Atom giebt mit einem elektronegativen eine elektropositive Verbindung; mit mehreren elektronegativen Atomen vereinigt, wird die Verbindung mehr und mehr elektronegativ.

6. Die Wärmeentwicklung, welche bei der chemischen Vereinigung auftritt, beruht auf dem Ausgleich der $+E$ und der $-E$ zu $0E$. Diese Erscheinung ist ganz analog der Licht- und Wärmeentwicklung, welche eintritt, wenn elektrische Ströme durch Leiter von zu geringer Capacität sich ausgleichen.

Zusatz: Die frei werdende Wärme kann nicht von den entgegengesetzten Elektricitäten der mit einander verbundenen Pole herrühren, da sonst die Ursache der Vereinigung aufhören würde; ob dieselbe von dem Ausgleich der Elektricitäten an den freien abgekehrten Polen herrührt, können wir nicht mit Bestimmtheit angeben. In diesem Falle würden sich letztere ähnlich den freien Polen einer Metallbelegung auf einer polarisirten Harzscheibe verhalten.

7. Die Temperatur, die bei der chemischen Vereinigung erzeugt wird, entspricht in ihrem Grade stets dem Grade der Vereinigungsbestrebens der sich vereinigenden Körper, d. h. dem Grade ihres Gegensatzes in der Polarisirung.

Zusatz: Ein Umstand lässt indess an der Richtigkeit der Erklärung von der Ursache der Wärme- und Lichtentwicklung zweifeln. Gewisse Verbindungen von sehr loser Zusammensetzung

Die wichtigsten Elemente dieser Reihen sind:

| | |
|----------------|-------------|
| — E Sauerstoff | Gold |
| Schwefel | Platin |
| Selen | Quesksilber |
| Stickstoff | Silber |
| Fluor | Kupfer |
| Chlor | Zinn |
| Brom | Blei |
| Jod | Cobalt |
| Phosphor | Nickel |
| Arsenik | Eisen |
| Chrom | Zink |
| Bor | Mangan |
| Kohlenstoff | Aluminium |
| Antimon | Magnesium |
| Kiesel | Calcium |
| Wasserstoff | Strontium |
| | Barium |
| | Lithium |
| | Natrium |

+ E Kalium ¹⁾

Dies ist die elektrochemische Theorie, welche die modernen Chemiker durch gewisse von ihnen entdeckte Thatsachen „gestürzt“ zu haben glauben. Durch ihre Grundlage sowohl wie durch die Deutung der ungeheuren Mehrzahl chemischer Thatsachen aus dieser hat dieselbe während zwanzig Jahren die Wissenschaft ausschliesslich beherrscht. Nicht in jener revolutionären, turbulenten Weise, welche durch die Meister der modernen Schule Mode geworden ist, ist ihr genialer Schöpfer in die wissenschaftliche Arena gestiegen, sondern befruchtend und fördernd hat derselbe das erfasst, was damals für wissenschaftlich und wahr galt und organisch ist seine Theorie aus diesem empor gewachsen. „Wohl aber,“ sagt H. Kopp ebenso schön als treffend, „knüpft sich an den Namen Berzelius' die Erinnerung, wie dieser grosse Forscher in ruhigem Anschluss an das vorher schon in der Chemie für wahr Gehaltene dieses Gebiet des Wissens

nach jeder Seite hin erweiterte und überall vervollständigte und befestigte; wie er selbstständig und mit grösserer Schärfe und in weiterem Umfange als irgend einer seiner Zeitgenossen die Beweisführung für wichtigste allgemeine Lehren unserer Wissenschaft gab; wie er das empirisch Erkannte vollständig und geordnet zusammenzufassen und durch theoretische Vorstellungen zu verknüpfen wusste, welche als den Anforderungen der damaligen Zeit entsprechend von den Meisten anerkannt wurden.“

„Oefter indessen denkt die neuere Generation daran, wie Berzelius' Betrachtungsweise sich schliesslich als zu enge für die Fortschritte der Wissenschaft erwiesen hat; unvergessen sollte jedenfalls bleiben, wie diese Betrachtungsweise längere Zeit hindurch alles damals Erforschte und zunächst Vorauszusehende umfasste, und welche Vortheile für die Darlegung des chemischen Wissens Berzelius' strenges und consequentes Festhalten an seinem System während vieler Jahre geboten hat.“

Nie hat diese Theorie den Anspruch erhoben, Alles erklären und umfassen zu wollen; dass keine Theorie irgend einer Disciplin der inductiven Forschung dies in vollstem Umfange zu leisten vermag, das war sich Berzelius wohl bewusst. Es liegt ja dies im Wesen der inductiven Forschung, welche von Punkt zu Punkt fortschreitend auch nur Schritt für Schritt einer allgemeineren Erkenntniss sich zu nähern vermag. Aber muster-gültig verfährt auch Berzelius hier, indem er selbst die Unbestimmtheiten und Unklarheiten der Theorie bezeichnet; seinem Wahrheitssinne widerstrebte die in der Neuzeit so beliebt gewordene Methode, nach welcher Hypothese an Hypothese ohne organische Verknüpfung gereiht wird, um so eine künstliche Harmonie von Theorie und Thatsache zu erzielen.

Auf Grundlage seiner Theorie hat Berzelius sämtliche chemische Thatsachen dem Verständniss geöffnet. Ausgehend von dem Grundgedanken, dass die Natur der Elemente die Natur der Verbindungen bestimme und dass erstere sich am allgemeinsten und unzweideutigsten in dem elektrischen Verhalten ausspreche, übertrug er diesen auf sämtliche Verbindungen; jede derselben ist charakterisirt durch ein bestimmtes elektrisches

Verhalten und besteht zunächst aus zwei Theilen, wovon der eine elektropositiv, der andere elektronegativ sich verhält. Seine Anschauungsweise war also zunächst eine dualistische und dies war einer der ersten Vorwürfe, die man dagegen geltend gemacht hat, nachdem man auf Grund weniger Thatsachen die Ueberzeugung gewonnen hatte, schon zu einer unitaren durchgedrungen zu sein.

Dieser Dualismus findet sich am klarsten in der Theorie der Säuren, der Basen und der Producte des Zusammentritts beider, der Salze, ausgesprochen.

Die Säuren werden unterschieden als Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren. Erstere bestehen aus einem halogenen Element wie Chlor, Brom u. s. w., oder einem diesen analogen Radical, wie Cyan und aus Wasserstoff; dieser bildet den elektropositiven, jene bilden den elektronegativen Bestandtheil.

In gleicher Weise zerfallen die Sauerstoffsäuren in solche mit einfachem und in solche mit zusammengesetztem Radical. Zu den ersteren zählen alle sauren Verbindungen des Sauerstoffs mit Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Chlor, Brom, Jod, Kohlenstoff, Bor und Silicium. Der Sauerstoff bildet hier den elektronegativen Theil, welchem dann das Metalloid als der relativ elektropositivere Bestandtheil gegenüber steht.

Die zusammengesetzten Radicale der Sauerstoffsäuren enthalten gewöhnlich zwei oder drei Grundstoffe; dass Radicale auch mit vier Grundstoffen existiren, ist nicht mit Sicherheit anzunehmen. Der Sauerstoff kann jedoch keinen Bestandtheil des Radicals bilden. „Eine solche Annahme ist von derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure für das Radical der Schwefelsäure oder das Mangansuperoxyd für das Radical der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt in dem Begriff des Wortes Radical, dass dasselbe den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist.“

Die Bildung zusammengesetzter Radicale beruht ebenfalls auf den elektrisch - chemischen Gegensätzen der vereinigten Grundstoffe. Enthält ein Radical zwei Grundstoffe, so ist es

leicht zu beurtheilen, welcher den elektronegativen und welcher den elektropositiven Bestandtheil bildet. Sind drei Grundstoffe vereinigt, wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, so dürften beide ersteren den elektropositiven, letzterer den elektronegativen Bestandtheil ausmachen.

Die meisten stärkeren Säuren können nicht isolirt werden; sie enthalten meist Wasser, welches ohne Ersatz selten abscheidbar ist; wir heissen solche Säuren wasserhaltige ³⁾. Das Wasser bildet dann, ohne die saure Natur zu vermindern, den elektropositiven Bestandtheil.

Die Basen sind die elektropositiven Verbindungen der Metalle mit einem Metalloid, welches man als Basenbilder bezeichnen kann. Der bekannteste Basenbilder ist der Sauerstoff. Beispiele: Kali, K O ; Natron, Na O ; Zinkoxyd, Zn O ; Kupferoxyd, Cu O . Die Basen sind ebenfalls häufig mit Wasser verbunden und dieses bildet dann ohne Minderung der basischen Natur den elektronegativen Bestandtheil; solche Verbindungen heissen wir Hydrate. Kalihydrat, K O, H O ; Natronhydrat, Na O, H O ; Zinkoxydhydrat, Zn O, H O ; Kupferoxydhydrat, Cu O, H O .

Die Salze zerfallen in zwei Classen: 1) in Haloidsalze, 2) in Amphidsalze. Erstere entstehen durch die Vereinigung eines Metalles mit einfachen oder zusammengesetzten Salzbildern, z. B. Chlornatrium, Na Cl ; Cyankalium, $\text{K Cy (C}_2\text{N}_2)$. Die Amphidsalze sind Verbindungen eines elektropositiven Radicals mit einem Basenbilder — *Corpus amphogenium* — und einem elektronegativen Radical, welches einfach oder zusammengesetzt ist. Als Basenbilder treten auf Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, so dass hier vier Unterabtheilungen unterschieden werden, nämlich: Sauerstoffsalze, Schwefelsalze, Selensalze und Tellursalze.

Zur Darlegung der Berzelius'schen Auffassung genügt die Betrachtung der Sauerstoffsalze. Der Sauerstoff gehört gemäss dieser zum Theil dem elektropositiven Körper an und bildet mit diesem eine Basis, zum Theil dem elektronegativen Bestandtheil und bildet mit diesem die Säure, so dass in jedem Sauerstoffsalze die Basis und die Säure die näheren Bestand-

theile bilden, die sich wieder als elektropositive und elektro-negative gegenüberstehen, z. B. schwefelsaures Kali, K O , S O_3 ; salpetersaures Natron, Na O , N O_5 . Diese Vorstellungsweise erläutere am besten die Zersetzungs- und Zusammensetzungserscheinungen der Salze.

Die Mengen der verschiedenen Basen, welche zur Sättigung einer gegebenen Gewichtsmenge von einer und derselben Säure erforderlich sind, müssen stets dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Später, nachdem der Begriff Aequivalent in die Wissenschaft eingeführt war, haben andere Chemiker, unter dem Vorgange Liebig's, dieser Thatsache folgenden Ausdruck gegeben: Ein Aequivalent Basis ist diejenige Gewichtsmenge, welche ein Aequivalent Sauerstoff ($\text{O} = 8$) enthält; so waren Kali, K O , Natron, Na O , ein Aequivalent Basis; Eisenoxyd, $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, Chromoxyd, $\text{Cr}_2 \text{O}_3$, repräsentirten dagegen drei Aequivalente Basis; ein Aequivalent davon musste deshalb ausgedrückt werden durch die Formel $\text{Fe}_2 \text{O}_3$. Ein Aequivalent Säure war dann diejenige Gewichtsmenge, welche ein Aequivalent Sauerstoff der Basis zu sättigen vermochte, so z. B. Schwefelsäure, S O_3 , neutralisirte ein Aequivalent Sauerstoff der Basis, weshalb schwefelsaures Natron, Na O , S O_3 , schwefelsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, 3S O_3 , als neutrale Salze betrachtet werden müssen.

Fasste man dagegen in das Auge, dass jede Säure eine bestimmte Menge Wasser $= \text{H O}$ ($\text{O} = 8$) enthält, welches bei der Salzbildung abgeschieden und durch ein Metalloxyd ersetzt wird, so konnte man als ein Aequivalent Säure diejenige Gewichtsmenge bezeichnen, welche ein Aequivalent Wasser enthält, das bei der Salzbildung durch ein Aequivalent Basis vertreten wurde; so repräsentirte die Schwefelsäure, S O_3 , H O , ein Aequivalent, sie war einbasisch, die Phosphorsäure, P O_5 , 3H O , dagegen drei Aequivalente, sie war dreibasisch.

Alle diese Sätze aber über die Neutralisation einer Basis oder einer Säure sind keine Theorie, sondern sind der blosse Ausdruck von Thatsachen; das eine Mal ist vorzugsweise die Rolle, welche die Basis spielt, das andere Mal die Veränderung, welche die Säure erleidet, betont. Man muss auf diese Unter-

scheidung zwischen Theorie und Thatsache Nachdruck legen, weil beide häufig von Chemikern verwechselt worden sind und noch verwechselt werden und weil diese Verwechslung stets die grösste Verwirrung angerichtet hat. So besteht, wie ich später zeigen werde, der ganze Unterschied zwischen moderner und classischer Chemie schliesslich darin, dass erstere nur Thatsachen, Reactionen, ausdrückt, die sie von einem bestimmten, aber beschränkten Gesichtspunkte auffasst, während letztere dagegen bestrebt ist, dieselben auf eine allgemeine Ursache zurückzuführen; diese erklärt, jene formulirt Thatsachen, jene ist Empirie, diese Wissenschaft.

Die Sauerstoffsalze zerfallen weiter in neutrale, saure und basische. Man nennt ein Salz neutral, wenn es nach den oben aufgestellten Verhältnissen zusammengesetzt ist; sauer ist das Salz, wenn die Basis mit $1\frac{1}{2}$ -, 2- oder 4mal so viel Säure verbunden ist als im neutralen Salze; man spricht deshalb von anderthalb-kohlensauren, zweifach-schwefelsauren, vierfach-oxalsauren Salzen. Basische Salze entstehen, wenn ein neutrales Salz sich mit einem weiteren Atomgewicht des in dem Salze enthaltenen Metalloxydes verbindet und die Bezeichnungen halb-, einfach-, zweifach-, dreifach-basisch drücken die Multiplen von Basis aus, die sich zu dem neutralen Salze hinzuaddirt haben, z. B. neutrales essigsaures Bleioxyd, Pb O , Ac O_3 ($\text{Ac} = \text{Acetyl}$, C_4H_6 , nach Berzelius das Radical der Essigsäure); halbbasisches essigsaures Bleioxyd, 2Pb O , $\text{Ac O}_3 + \text{Pb O}$; zweifach-basisches essigsaures Bleioxyd, Pb O , $\text{Ac O}_3 + 2\text{Pb O}$.

Die Nomenclatur der Salze wird nach deren Bestandtheilen gebildet und drückt in so vollkommener Weise die theoretischen Vorstellungen, welche man sich über die Art ihrer Zusammensetzung gebildet hat, aus, dass sie, wie auch die Anschauungen wechseln mögen, in dieser Hinsicht stets mustergültig sein wird. Bei den Haloidsalzen setzt man den Namen aus dem Namen des Salzbilders und dem des elektropositiven Körpers, der damit verbunden ist, entweder unverändert zusammen, z. B. Chlorkalium, Cyansilber, oder man giebt dabei dem Namen des Salzbilders, indem er zuletzt gesetzt wird, die Endigung ür, z. B.

Kaliumchlorür, Silbercyanür. Verbindet sich ein Metall in mehreren Proportionen mit einem Salzbildner, so bekommt die niedrigste, dem Oxydul proportionale Verbindung die Endigung ür, die höhere, dem Oxyd proportionale die Endigung id, z. B. Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid. Noch höhere Verbindungsstufen, besonders wenn sie den Säurestufen entsprechen, werden Superchlorür und Superchlorid genannt.

Die Namen für die Sauerstoffsalze werden aus dem Namen der Säure und dem der Basis gebildet, indem man erstere zum Adjectivum macht. Wir sagen also schwefelsaure, schwefligsaure, unterschwefligsaure, salpetersaure Salze, z. B. schwefelsaures Kali, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefligsaures Kupferoxydul.

Um das Bild von Berzelius' wissenschaftlicher Thätigkeit zu vervollständigen, ist noch darauf hinzuweisen, welchen Antheil derselbe an der Ausbildung der Atomtheorie genommen hat. Ich halte es für gut, einige Bemerkungen von H. Kopp hierüber voranzuschicken. H. Kopp ist, wie bekannt, der bedeutendste Forscher auf dem Gebiete der Geschichte der Chemie, er betrachtet ferner die moderne Chemie als eine nothwendige und normale Entwicklungsphase der Chemie und es ist aus diesen Gründen nicht anzunehmen, dass er die Verdienste Berzelius' überschätze.

„Die Gesetzmässigkeiten, welche Dalton in der Aufstellung seiner atomistischen Theorie aussprach, stützten sich zunächst nur auf verhältnissmässig wenige Verbindungen, deren Zusammensetzung etwas sicherer erforscht war und hier waren auch die Beziehungen zwischen den Zusammensetzungen gewisser Verbindungen richtiger zu ersehen, als die Zusammensetzungen der letzteren, einzeln genommen, festgestellt waren; es gehörte Dalton's umfassender, auf das Ganze seiner Theorie und der Consequenzen aus ihr gerichteter und bei Vergleichung der letzteren mit den vorliegenden experimentalen Bestimmungen nicht etwa durch Glauben an grosse Genauigkeit der letzteren befangener Blick dazu, zu ersehen, was wir noch als die Zusammensetzung der eigentlichen chemischen Verbindungen beherrschend

anerkennen“ ⁴⁾. „Die Zusammensetzungsverhältnisse der grösseren Zahl von Verbindungen waren zu wenig genau ermittelt, als dass von ihnen aus mit einiger Sicherheit die Regelmässigkeiten hätten nachgewiesen werden können, die als allgemein gültige festzustellen gewesen wären, um an der Existenz der sie zusammenfassenden, durch Dalton's Theorie ausgesprochenen Gesetzmässigkeit keinen Zweifel zu lassen“ ⁴⁾.

„Dafür, dass das Gesetz der festen Proportionen, sowie es in Dalton's Theorie enthalten war, als ein unzweifelhaftes und für alle weiteren Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen maassgebendes anerkannt werde, war es nothwendig, dass es auch durch inductive Beweisführung als ein überall, wo die Zusammensetzung sich genau ermitteln lässt, scharf gültiges nachgewiesen werde. Das Letztere gethan zu haben ist unter den zahlreichen grossen Leistungen Berzelius' wohl die hervorragendste“ ⁴⁾.

Es sei mir dann weiter noch gestattet, die eigenen Bemerkungen Berzelius' hierüber anzuführen; diese geben uns theils Kenntniss von dem bescheidenen Sinne, der diesen Mann auszeichnete, anderentheils belehren sie uns, dass seine Verdienste auch hierin, wo sie so über allem Zweifel erhaben scheinen, nicht immer neidlos anerkannt wurden, sondern vielmehr der Gegenstand fast gehässiger Angriffe waren.

„Dalton,“ sagt er, „hatte als Grund für seine Ansichten das Atomgewicht einiger Körper zu bestimmen gesucht und es mit dem des Wasserstoffes als Einheit verglichen. Als ich Dalton's Zahlen mit denjenigen verglich, die aus den schon von mir aufgestellten Analysen abgeleitet werden konnten, zeigte sich zwischen diesen eine zu grosse Abweichung, um als Beobachtungsfehler übersehen werden zu können. Ich überzeugte mich bald durch neue Versuche, dass Dalton's Zahlen die Genauigkeit fehlte, die für die praktische Anwendung seiner Theorie erforderlich war.“

„Ich erkannte nun, dass, wenn das aufgegangene Licht sich über die ganze Wissenschaft verbreiten sollte, zuerst die Atomgewichte einer möglichst grossen Anzahl von Grundstoffen, und

vor Allem der am gewöhnlichsten vorkommenden mit möglichster Genauigkeit und dabei die Verhältnisse ausgemittelt werden müssten, nach denen zusammengesetzte Atome sich untereinander verbinden, wie z. B. in den Salzen, mit deren Analysen ich schon seit einiger Zeit beschäftigt war. Ohne eine solche Arbeit konnte auf diese Morgenröthe kein Tag folgen. Es war dies also damals der wichtigste Gegenstand der chemischen Forschung und ich widmete mich ihm in rastloser Arbeit.

„Aber die grosse Schwierigkeit, die sich bald zeigte, nach denselben oder nach verschiedenen Methoden zu Zahlenverhältnissen zu gelangen, die sich einander hinreichend näherten, um die Abweichungen als unvermeidliche Beobachtungsfehler betrachten zu dürfen, überzeugte mich, dass noch viel fehlte, sowohl hinsichtlich der Operationsmethoden als hinsichtlich meines persönlichen Vermögens sie anzuwenden, um zu voller Genauigkeit zu gelangen, und ich sah mit Leidwesen voraus, dass diejenigen Zahlen, die mich nun so angestrengte Arbeit und so viele auf ungleichen Wegen angestellte Versuche kosteten, in einer künftigen Zeit mit besseren Mitteln und geringerer Mühe genauer erhalten werden würden und so das Resultat meiner Arbeit ein Gegenstand des Tadels werden könne; aber ich sah auch ein, dass, wenn ich, soweit es die Mittel gestatteten, dem Rechten einigermaassen nahe kommen könnte, die gefundenen Zahlen für die weitere Entwicklung der Wissenschaft denselben Nutzen haben würden, wie die völlig richtigen, ich überliess es daher den besseren Kräften einer erleuchteteren Zukunft, die letzte Hand an die völlige Berichtigung der Zahlen zu legen. Ich wage es zu sagen, dass dieser Zweck erreicht worden ist. Mehrere der wichtigeren Atomgewichte habe ich nach längeren Zwischenzeiten mit Anwendung besserer Untersuchungsmethoden einer neuen näheren Prüfung unterworfen. Nach zehnjährigen Arbeiten, die in dem Maasse ihres Fortanges in den wissenschaftlichen Zeitschriften mitgetheilt wurden, konnte ich im Jahr 1818 eine Tabelle herausgeben, welche nach meinen Versuchen berechnete Atomgewichte und ungefähr 2000 einfache und zusammengesetzte Körper enthielt.

„Ich hoffe, dass diese kurze historische Darstellung mir bei Denjenigen, welche einerseits die analytischen Mittel und Wege, andererseits die Ansprüche der Wissenschaft zur Zeit als diese ersten Versuche ausgeführt wurden, berücksichtigen wollen, eine mildere Beurtheilung bewirken werde, als ich zuweilen von Solchen erfahren habe, die mit Benutzung der im Verlaufe von 30 Jahren nachher gewonnenen Fortschritte der Wissenschaft dem richtigen Zahlenverhältnisse noch näher gekommen zu sein glauben“²⁾.

Unter Denen, welche Berzelius die gerechte Anerkennung seiner Verdienste um die Bestimmung der Atomgewichte versagten, befand sich namentlich Dumas. Derselbe sah sich nämlich durch die Prout'sche Hypothese, auf welche ich später zurückkommen werde, veranlasst, eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen vorzunehmen. Berzelius hatte aus dem Volumgewicht der Kohlensäure das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 76.48 berechnet. Dumas unternahm eine directe Bestimmung durch Verbrennung abgewogener Quantitäten von Diamant, Graphit und Holzkohle in Sauerstoffgas und Wägung der erhaltenen Kohlensäure. Bei 15 Versuchen wurde das Atomgewicht im Minimum zu 74.875 und im Maximum zu 75.125 und im Mittel genau zu 75.0 erhalten, was gerade das Sechsfache vom Gewicht des Wasserstoffs ist. Dumas stellte dann in seiner Abhandlung hierüber das Atomgewicht 76.48, die von einer von Berzelius gemachten unrichtigen Analyse hergeleitet sei, als fehlerhaft um zwei Procent vom Atomgewicht und als den grössten Fehler dar, der bei Versuchen der Art gemacht werden könnte.

Dumas, der durch seine Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs die Prout'sche Hypothese bestätigt fand, unternahm es nun auch das Atomgewicht des Wasserstoffs, des Elementes, von dessen Atomgewicht die Atomgewichte der anderen Elemente vielfache nach ganzen Zahlen sein sollten, zu bestimmen. „Ungeachtet, wenn die Ansicht eine Art Grund haben sollte, diese Zahl 12.5 sein müsste, der sich die von Dulong und mir gefundene Zahl 12.48 innerhalb der Grenzen der kleinsten Be-

40 Dumas und seine Atomgewichtsbestimmungen.

obachtungsfehler näherte, erachtete Dumas doch eine neue Untersuchung für nöthig, weil, nach seiner Erklärung, die von uns angestellten Versuche mit unreinen Materialien ausgeführt, dabei schlecht angestellt und unrichtig berechnet worden seien, das erhaltene Resultat also nicht zuverlässig sein könne.“ Bd. 3, S. 1176.

Berzelius dagegen erkennt es neidlos an, dass Dumas seine Versuche „mit aller erdenklichen Sorgfalt und mit Anwendung aller der Mittel und Wege ausführte, welche die Wissenschaft zur Erlangung richtiger Resultate darbietet“ ⁶⁾.

Ich bin näher darauf eingegangen, wie Berzelius selbst auf dem Felde, wo er, wie die neuere Geschichtsforschung anerkennt, die hervorragendsten Leistungen aufzuweisen hatte, geächtet herabgesetzt wurde; ich habe der Angriffe erwähnt, welche zwar nicht gegen das System, sondern gegen einzelne Versuche gerichtet waren, die aus einer ungeheuren Anzahl von Versuchen herausgegriffen wurden, weil sie einer müssigen Hypothese nicht entsprachen, und die man dann benutzte, um das Ansehen des Meisters zu schädigen. Es geschah dies, um auch hier den Mangel an historischem Sinne constatirt zu haben, der ein charakteristisches Kennzeichen Dumas' ist. Dumas hatte versäumt sich klar zu machen, dass er nur auf den Schultern Berzelius' stand, dass er seine Versuche, so wie er sie ausgeführt hatte, nur ausführen konnte, weil ihm die Erfahrungen des letzteren zur Seite standen. Berzelius hatte die Methode der hierauf bezüglichen Untersuchungen fast ganz geschaffen, Dumas fiel nur die verhältnissmässig geringe Mühe der Verfeinerung zu.

Wir fragen: wie kam nun gerade Dumas dazu, Berzelius anzugreifen? er, der eigentlich in der Lage war, die Verdienste des Letzteren am besten beurtheilen zu können, da er, um selbst arbeiten zu können, sich doch mit den Leistungen desselben musste vertraut gemacht haben?

Die Antwort scheint mir die zu sein: Dumas war nicht gewohnt, bei Prüfung der Leistungen Anderer sein wissenschaftliches Gewissen zu Rathe zu ziehen; er fühlte sich deshalb nicht

Der Ursprung des wissenschaftlichen Gewissens. 41

als das Glied einer grossen Kette, sondern glaubte, seiner genialen Begabung sich bewusst, die Wissenschaft aus sich construiren zu können.

Wir werden uns nun mit Dumas später noch eingehend beschäftigen, es werden uns solche Uebergriffe noch in grosser Anzahl entgegentreten. Diese Umstände veranlassen mich, die ebenso wahren als tiefsinnigen Betrachtungen Zöllner's über den Ursprung des wissenschaftlichen Gewissens und seine praktische Bedeutung hier einzuflechten.

„Die Kräfte des Individuums sind beim Aufbau einer Wissenschaft verschwindend; deshalb vereinigen sich Viele zur gemeinsamen Arbeit. Eine solche Gemeinsamkeit der Arbeit ist aber nur dann möglich, wenn der Einzelne sich im Allgemeinen bewusst ist, was Andere auf dem von ihm bearbeiteten Felde leisten oder bereits geleistet haben.

„Durch dieses praktische Bedürfniss, der Continuität hat sich im Laufe der wissenschaftlich thätigen Generationen eine Art Schamgefühl entwickelt, welches sich bei jedem Individuum ganz instinctiv in solchen Fällen einstellt, wo die soeben begründete Continuitätsbedingung leichtfertig verletzt wird. Der begriffliche Inhalt dieses wissenschaftlichen Schamgefühls besteht in einer unbewussten Anticipation der Folgen, welche für die Wissenschaft daraus entspringen würden, wenn derartige Verletzungen häufiger und allgemeiner würden — nämlich der allmälige Rückschritt und schliessliche Untergang der Wissenschaft.

„Der Process, durch welchen sich in der angedeuteten Weise mit Hülfe der Vererbung jenes wissenschaftliche Schamgefühl im Menschen entwickelt, ist vollkommen analog demjenigen, durch welchen auf dem Gebiete der Moral das sittliche Schamgefühl erzeugt wird. Auch hier beruht der begriffliche Inhalt dieses Gefühls auf einer unbewussten Anticipation der Wirkungen, welche eine allgemeine und häufige Ausübung solcher Handlungen oder Gedanken hervorrufen würde, mit deren Ausübung jenes Gefühl instinctiv verbunden ist — näm-

42 Der Ursprung des wissenschaftlichen Gewissens.

lich die Rückbildung und schliessliche Auflösung des Individuums und der Gattung.

„Dies ist der Grund, weshalb allgemein an dem Grade, in welchem das Schamgefühl in einem Individuum oder einer Nation entwickelt ist, die Lebensfähigkeit und Integrität ihrer Persönlichkeit bemessen werden kann.

„Nach dieser Theorie erscheinen demgemäss die instinctiven Unlust-Empfindungen der Scham oder des bösen Gewissens im Dienste praktischer Zwecke der Natur. Sie sind gleichsam Schutzmittel, welche uns abhalten das für die Gesamtheit unseres Organismus Schädliche zu thun, ähnlich wie die Thiere vermöge ihrer feinen ausgebildeten Geschmacksnerven die ihnen zuträgliche Nahrung von der schädlichen unterscheiden können.

„Ist aber ein Individuum oder ein Volk jenes Schutzmittels der instinctiven Schamgefühle beraubt oder befindet sich die Stärke dieser Gefühle in stetiger Abnahme, so folgt aus dieser Theorie mit Nothwendigkeit die Auflösung und, je nach der Lebhaftigkeit seines Naturells, auch die frühere oder die spätere Vernichtung.

„Derselbe Process muss sich nach dem Obigen auf dem Gebiete der Wissenschaft vollziehen, wenn sich bei Denjenigen, deren Obhut und Pflege dieselbe anvertraut ist, das früher definirte wissenschaftliche Schamgefühl abstumpft und schliesslich verliert.

„Gerade die exacten Wissenschaften hatten sich bisher mit einem gewissen Rechte bei ihren Vertretern einer besonderen Stärke jener Gefühle zu erfreuen und verdankten wohl auch diesem Umstande den stetigen und ungehemmten Fortschritt; jede lebende Generation bewahrte gewissenhaft und voll Pietät die von der vergangenen gesammelten Schätze und benutzte sie zur weiteren Vollendung des grossen Gebäudes.“ (J. C. Fr. Zöllner, Ueber die Natur der Kometen, S. 166.)

Welchen Weg nun Berzelius eingeschlagen hat, um die Atomgewichte zu bestimmen, welche Regeln er ferner aufstellte, um die relative Anzahl der Atome in einer Verbindung zu er-

mitteln: das darzulegen ist hier nicht meine Aufgabe. Für jeden Chemiker wird es gewiss unzweifelhaft sein, dass Dumas seine Atomgewichtsbestimmungen unmöglich hätte durchführen können, wenn Berzelius ihm nicht vorangegangen wäre.

Ich habe es hier nur mit der Darlegung der leitenden Ideen zu thun, welche beide Richtungen der Chemie, die classische und die moderne, charakterisiren.

Wohl aber muss ich noch erwähnen, dass Berzelius der Schöpfer der chemischen Zeichensprache ist, welche uns gestattet, chemische Verbindungen und Reactionen in der einfachsten und übersichtlichsten Weise auszudrücken und die ohne wesentliche Modificationen von den Chemikern aller Länder verstanden und gebraucht wird. Das Atomgewicht jedes Elementes hat sein Symbol, welches durch den Anfangsbuchstaben seines lateinischen oder griechisch-lateinischen Namens bezeichnet wird, z. B. $O = \text{Oxygenium}$; $C = \text{Carbonicum}$; ist derselbe bereits bei einem anderen Atomgewicht benutzt, so wird noch ein zweiter Buchstabe herbeigezogen, z. B. $Cu = \text{Cuprum}$, $Ca = \text{Calcium}$. Die Anzahl der Atomgewichte, welche in einer Verbindung enthalten sind, wird ausgedrückt, indem man die entsprechende Zahl rechts oben oder unten neben das Symbol setzt. Die näheren Bestandtheile einer Verbindung werden durch ein $+$ oder auch durch ein $,$ getrennt; so ist $CuO + SO_3$ schwefelsaures Kupferoxyd, worin Kupferoxyd und Schwefelsäure die näheren Bestandtheile sind. Eine Ziffer, welche zur linken Seite gestellt ist, multiplicirt die Anzahl der Atome bis zum nächsten Zeichen; durchstrichene Atome bezeichnen Doppelatome; so ist die Formel vom Wasser $HO = H_2O$, vom schwefelsauren Eisenoxyd $FeO_3 + 3SO_3$. Zusammengesetzte Radicale werden nach Art der Elemente bezeichnet, z. B. $Cyan = Cy = CN = C_2N_2$; Cyanwasserstoffsäure HCy ; das Radical der Essigsäure, Acetyl $= Ac = C_4H_6$. Die Anzahl der Sauerstoffatome namentlich in complicirteren Verbindungen wurden von Berzelius mit Punkten, die der Schwefelatome durch Kommata, welche über die damit verbundenen Elemente oder

44 Berzelius' Leistungen im Allgemeinen.

Radicale gesetzt wurden, bezeichnet, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd Cu S , essigsaures Bleioxyd Pb Ac , Kaliumsulfocarbonat $\text{K C} = \text{K S, C S}_2$. Von diesem Gebrauch ist man aber gegenwärtig fast ganz abgekommen und ist derselbe nur noch in einigen mineralogischen Werken beibehalten.

Die übrigen, namentlich die experimentellen Leistungen Berzelius', können hier nicht berührt werden; kein Forscher, weder vor noch nach Berzelius, hat sämtliche Gebiete der Chemie in so ausgedehntem Maasse beherrscht und bereichert; eine Geschichte seiner Leistungen wäre eine Geschichte über den Stand der gesammten damaligen Wissenschaft. Was hierüber noch zu sagen wäre, es kann nicht besser, nicht treffender gesagt werden, als es H. Kopp gesagt hat. „Um über Berzelius' Arbeiten eine vollständigere Uebersicht zu geben, müsste man das ganze Gebiet der Chemie durchgehen; es giebt keine einzelne Lehre in dieser Wissenschaft, zu deren Ausbildung er nicht beigetragen hat; es giebt keinen einfachen Körper, für dessen Verbindungen nicht besonders durch Berzelius bessere Erkenntniss erlangt worden ist“⁷⁾. Ferner: „Berzelius' Arbeiten zeichnen sich alle durch die scharfsichtige Wahl der Hülfsmittel, durch ungewöhnliche Ausdauer, durch treues Festhalten an den Ergebnissen der Erfahrung aus, von dem er sich nie zu gewagteren theoretischen Schlussfolgerungen, sobald diesen irgend eine Erfahrung nicht zu entsprechen schien, abwenden liess. Die seltene Beharrlichkeit bei allen seinen Forschungen, die mühevollen Sorgfalt, womit er jeden Gegenstand bearbeitete und über Substanzen Aufschluss gab, deren Untersuchung hin und wieder zunächst keinen Anhaltspunkt für die Entscheidung der wichtigeren Fragen der Chemie zu geben schienen, konnten nur hervorgehen aus der richtigen, aber so oft hintangesetzten Erkenntniss, dass sich die Wissenschaft als Ganzes allein durch ein gleichmässiges Fortbilden aller einzelnen, auch der kleinsten ihrer Theile mit Sicherheit entwickeln kann; dass jede einzelne Thatsache der Chemie, ist sie anders nur mit Zuverlässigkeit constatirt, auch für die Theorie von Wichtigkeit ist, und dass, wenn sich auch an sie zunächst keine

theoretische Forschung anlehnt, sie ein solches Interesse noch gewinnen muss, weil keine Thatsache ausser dem mannichfachen Verband mit theoretischen Fragen stehen kann; dass endlich die Auffindung und genaue Ermittlung der Thatsachen der Entwicklung jeder Theorie vorhergehen muss, und ein solches Vorarbeiten nützlicher ist, als die Aufstellung von theoretischen Ansichten über Gegenstände, welche eine verschiedenartige Deutung zulassen, ohne dass Eine Ansicht jetzt noch bestimmt als die wahrscheinlichere erkannt werden könnte Mit diesem unverbrüchlichen Festhalten an der Erfahrung suchte Berzelius stets noch geltend zu machen, dass einer theoretischen Ansicht, die einmal in die Wissenschaft aufgenommen ist, so lange getreu zu bleiben sei — wenn sich auch eine andere gleich wahrscheinliche dafür aufstellen liesse —, bis für diese letztere überwiegende Gründe geltend gemacht werden können. In der theoretischen Chemie Consequenz und Einheit der Ansichten als die nothwendigste Bedingung sicherer Fortbildung, des Verständnisses und der Verbreitung der Wissenschaft erkennend, widerstand Berzelius vielen Neuerungen, welche, wenn auch von ihm als scharfsinnig anerkannt, ihm doch nicht mehr Wahrscheinlichkeit, als die älteren Ansichten, zu bieten und zudem diese letzteren nicht ganz ersetzen zu können schienen; und für besser hielt er es alsdann, der älteren Ansicht ganz getreu zu bleiben, als diese in einigen Fällen beizubehalten, und in anderen, mit diesen als analog anerkannten, eine neue Vorstellungsweise anzunehmen“⁹⁾.

Mit diesen Worten charakterisirt H. Kopp die Methode der Forschung Berzelius'; ich darf wohl hinzufügen, dass mir dieselbe als die maassgebende erscheint. Ich werde deshalb bei Prüfung der Methoden der modernen Chemie die hier ausgesprochenen Grundsätze als Maassstab anlegen. Gerade bei den inductiven Wissenschaften, wo jeder Tag Neues oder sogar Ueberraschendes bringt oder bringen kann, ist es nothwendig, dass eine auf dem Boden der Thatsachen geschaffene und als wissenschaftlich anerkannte Theorie nicht mit jeder neuen Erfahrung, wenn sich letztere auch nicht sofort auf jene zurück-

führen lässt, aufgeben werde. Die Wissenschaft läuft sonst Gefahr in den Zustand der Anarchie zu gerathen.

Bemerkungen.

¹⁾ Lehrbuch der Chemie von J. J. Berzelius. V. Auflage, I. Bd., S. 30 bis 118. Alle Citate sind dieser Auflage entnommen.

²⁾ Ebendasselbst S. 674.

³⁾ Nur die Verbindungen der Basen mit Wasser nennt Berzelius Hydrate. „Die Endigung at in dieser Benennung drückt aus, dass das Wasser in der Verbindung eine elektronegative Rolle spielt, während es in den wasserhaltigen Säuren den elektropositiven Bestandtheil, d. h. die Basis der Verbindung, ausmacht, so dass also hier die Anwendung des Namens Hydrat den Principien der Nomenclatur entgegen sein würde.“ Lehrbuch Bd. 1, S. 456. Eine solche Feinheit der Bezeichnung ist uns, Dank den modernen Bestrebungen, welche Alles über einen Kamm scheeren, allerdings längst abhanden gekommen.

⁴⁾ H. Kopp: Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit S. 310 u. f.

⁵⁾ Berzelius' Lehrbuch Bd. 3, S. 1161.

⁶⁾ Ebendasselbst S. 1177.

⁷⁾ H. Kopp, Geschichte der Chemie. Bd. 1, S. 394.

⁸⁾ Ebendasselbst S. 395.

V.

Elektrolytische Untersuchungen von Faraday. Die Annahme Faraday's, dass das Gesetz der elektrolytischen Actionen die elektrochemische Theorie bestätige, Berzelius' Entgegnung. Theorie des flüssigen Aggregatzustandes nach Clausius. Elektrolyse der Salze nach Berzelius' Auffassung; dieselbe den Thatsachen widersprechend; Daniell's Erklärung; zu weitgehende Folgerung.

Im Jahre 1833 veröffentlichte der englische Physiker Faraday eine grössere Reihe von Versuchen, welche das Verhalten geschmolzener und gelöster Stoffe unter Einwirkung des elektrischen Stromes zum Gegenstand hatten. Es ging aus diesen zunächst hervor, dass, wenn man Wasser dem elektrischen Strom unterwirft, eine Menge von demselben zersetzt wird, welche genau der durchgegangenen Elektricitätsmenge proportional ist; es ergab sich dann weiter, dass dieser Satz auf alle Substanzen Anwendung findet, welche überhaupt Elektrolyte sind.

Bei Vergleichung der Gewichtsmengen der zersetzten Substanzen und der ausgeschiedenen Ione gelangte Faraday zu dem zweiten wichtigen Satze, dass sowohl erstere als letztere in dem Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte zu einander stehen, derselbe Strom, welcher fähig ist ein Aequivalent Wasser $= \text{H}_2\text{O} = 9$; ein Aequivalent O $= 8$ zu zersetzen, ist auch fähig ein Aequivalent Zinnchlorür $\text{Sn Cl} = 94.5$ und ein Aequivalent Chlorblei $\text{Pb Cl} = 139.0$ zu zersetzen; die an der Kathode aus-

45 Faraday's elektrolytische Untersuchungen.

gewchiedenen Mengen von Wasserstoff. Zinn und Blei verhalten sich dann wie 1:360:1065: die an der Anode ausgeschiedenen Mengen von Sauerstoff und Chlor stehen in dem Verhältniss von 1:360: es sind dies in beiden Fällen die Aequivalentgewichte geladener Elemente.

Diese Thatsachen sind auf den ersten Blick mit dem unter zweitens vorgetragenen Satze der elektrochemischen Theorie unvereinbar. Denn nach diesem ist das Vereinigungsbestreben bestimmt durch die Intensität der entgegengesetzten Polkräfte, und die Kraft, welche die verbundenen Körper zusammenhält, ist eine Folge derselben. Nun geht aber aus Faraday's Versuchen hervor, dass die Elemente in ihren verschiedenen Verbindungen mit gleicher Kraft vereinigt sein müssen, weil sie in dem Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte durch elektrische Ströme von gleicher Stärke aus ihren Verbindungen gelöst werden.

Faraday scheint sich dieses Umstandes zunächst nicht bewusst geworden zu sein; es war seine Art nicht, in die Anschauungsweise anderer Forscher tiefer einzudringen; seine höchst originellen und präzisen Versuche fanden durch ihn auch stets eine originelle Auffassungsweise. Dass Faraday die elektrochemische Theorie nicht bedroht glaubte, scheinen nachfolgende Aussprüche zu beweisen. „Es ist klar, dass alle die Fälle, wo keine Zersetzung eintritt, vom Mangel an Leitung abhängen; doch wird dadurch keineswegs das Interesse verringert, welches erregt werden muss, wenn man sieht, ein wie grosser Unterschied in der Wirkung nicht durch die Natur, sondern bloss durch das Verhältniss der Elemente hervorgebracht wird, besonders wenn irgend ein Versuch gemacht wird zur Erläuterung und Auseinandersetzung der schönen, von Sir Humphry Davy aufgestellten und von Berzelius und anderen ausgezeichneten Physikern erläuterten Theorie, dass die gewöhnliche chemische Verwandtschaft bloss das Resultat der elektrischen Anziehungen unter den Körpertheilchen sei“¹⁾.

Was das Verhältniss anbetrifft, welches besteht zwischen der elektrolytischen Zersetzbarkeit und der Zusammensetzung,

Faraday und die elektrochemische Theorie. 49

so ist zu bemerken, dass Faraday damals das Gesetz der elektrolytischen Actionen in seinem ganzen Umfange noch nicht kannte; er war der Ansicht, dass eine Elektrolyse nur dann eintritt, wenn die Aequivalente der Elemente in den Verbindungen enthalten sind, dass sie in dem Verhältnisse 1:1 stehen, weil „die elementaren Ione nur in gleich viel elektrochemischen Aequivalenten und nicht in Multiplis derselben zu den Elektroden gehen können“ ²⁾.

Es war dies eine Ansicht, die durch die Untersuchungen von Daniell und Müller, Buff, Becquerel und Anderen als nicht zutreffend erwiesen wurde ³⁾.

In vorerwähnter Hinsicht erscheinen noch folgende Bemerkungen Faraday's von Interesse. „Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich die Lehre von der bestimmten elektrochemischen Action für äusserst wichtig halte. Durch ihre Thatsachen berührt sie unmittelbarer und inniger als es irgend eine frühere Thatsache oder eine Reihe von Thatsachen gethan, die schöne Idee, dass die gewöhnliche chemische Verwandtschaft eine blosser Folge sei der elektrischen Anziehungen zwischen den Theilchen verschiedenartiger Substanzen; und wahrscheinlich wird sie uns zu Mitteln führen, durch welche wir im Stande sind, das, was gegenwärtig dunkel ist, aufzuklären, und entweder die Wahrheit dieser Idee vollständig zu erweisen oder das, was etwa ihre Stelle einnehmen könnte, auseinander zu setzen. Ein sehr grosser Nutzen der elektrochemischen Aequivalente wird der sein, mittelst ihrer in zweifelhaften Fällen zu entscheiden, welches das wahre chemische Aequivalent oder bestimmte Proportional oder Atomgewicht eines Körpers sei. Denn ich habe eine solche Ueberzeugung, dass es die nämliche Kraft sei, welche die elektrochemische Zersetzung und die gemeine chemische Anziehung beherrscht, bin so überzeugt von dem überwältigenden Einfluss derjenigen Naturgesetze, welche die erstere bestimmt machen, dass ich keinen Anstand nehme zu glauben, auch die letztere sei ihnen unterthan“ ⁴⁾.

Dann ferner: „Die Harmonie, welche diese Theorie von der bestimmten Entwicklung und der entsprechenden bestimm-

50 Berzelius und die elektrolytischen Actionen.

ten Wirkung der Elektrizität einführt in die verwandten Theorien von bestimmten Proportionen und von der elektrochemischen Affinität, ist sehr gross. Ihr gemäss sind die äquivalenten Gewichte der Körper einfach diejenigen Mengen von ihnen, welche gleiche Elektrizitätsmengen enthalten oder gleiche elektrische Kräfte besitzen. Es ist die Elektrizität, welche die Aequivalentzahl bedingt, weil sie die Verbindungskraft bedingt. Oder, wenn wir die Atomentheorie annehmen, sind es die in ihrer gewöhnlichen chemischen Action zu einander äquivalenten Atome der Körper, welche im natürlichen Zustande mit gleichen Mengen von Elektrizität verknüpft sind Ich kann nicht umhin hier an die schöne Idee zu erinnern, welche, glaube ich, Berzelius in der Entwicklung seiner Ansichten über die elektrochemische Theorie der Affinität ausgesprochen hat, dass nämlich Wärme und Licht, die bei kräftigen Verbindungen entwickelt werden, die Folge der in dem Momente der Verbindung stattfindenden elektrischen Entladung sind“⁵⁾.

Berzelius dagegen, der für die Anschauungen Anderer ein feines Verständniss hatte, erkannte sofort die Tragweite dieser Entdeckungen, er ersah seine elektrochemische Theorie bedroht und war bemüht, die Folgerungen, welche aus dem Gesetz der festen elektrolytischen Actionen gezogen werden konnten, abzuschwächen. Er versucht dies in folgender Weise: „Diese Naturforscher nehmen auch an, dass wenn ein und derselbe hydroelektrische Strom nach einander durch mehrere einzelne zusammengesetzte, flüssige Körper geht und sie zersetzt, die relative Anzahl von getrennten Atomen oder Mischungsgewichten bei allen gleich ist, aus welchen verschiedenen Grundstoffen sie auch zusammengesetzt sein mögen, so dass nach dieser Annahme derselbe elektrische Strom, welcher ein Atom Silber von einem Atom Sauerstoff scheidet, auch ein Atom Kalium von einem Atom Sauerstoff trennt, während die erstere Verbindung eine der losesten, die letztere eine der festesten ist, die wir kennen. Als factischen Beweis dafür führt Faraday an, dass ein und derselbe hydroelektrische Strom, der zuerst durch Wasser und hernach durch geschmolzenes Chlorblei gegangen ist, aus

beiden an der negativen Seite gleiche Mischungsgewichte Blei und Wasserstoff abgeschieden habe. Die Vereinigungskraft zwischen Blei und Chlor und zwischen Sauerstoff und Wasserstoff sind der Grösse nach nicht bedeutend von einander verschieden; ausserdem sind die Versuche mit zu kleinen Quantitäten angestellt, um aus den gefundenen Quantitäten ein Resultat ziehen zu können, welches sich allgemein auf alle Verbindungen anwenden liesse, sie mögen auf grosser oder kleiner Vereinigungskraft beruhen. Es ist durchaus zu früh, auch nur vermuthungsweise die Zulässigkeit dieses Resultates für ein allgemein geltendes Naturgesetz anzunehmen. Gleichwohl hat man schon angefangen, dies zu thun, und hat es das Gesetz der fixen elektrolytischen Actionen genannt. Es zeigt sich sogleich, dass dieses Gesetz auf dem angenommenen Satz beruht, dass ein flüssiger Körper den elektrischen Strom nicht anders als durch Trennung der Bestandtheile leiten könne; aber wenn dies nicht als eine Naturnothwendigkeit angenommen werden kann, und wenn geschmolzene Körper in dem Maasse ihres grösseren Leitungsvermögens und dem ungleichen Grade von Vereinigungskraft, die ihre Bestandtheile zusammenhält, einem grösseren oder kleineren Theil des elektrischen Stromes den Durchgang gestatten, ohne dass dieser Theil Zersetzung bewirkt, so findet keine Vergleichung statt zwischen der Quantität dessen, was in ungleichen Körpern getrennt wird, und der Grösse des Stromes. Das Gesetz der fixen elektrolytischen Actionen erfordert ausserdem eine Menge von Annahmen, welche die Wahrscheinlichkeit gegen sich haben, wie z. B. dass keine andere Verbindungen als die der ersten Ordnung von dem elektrischen Strom getrennt werden können, und dass, wenn die Versuche zeigen, dass auch andere zerlegt werden, dies secundär ist in Folge des Vereinigungsstrebens des Wasserstoffs an der negativen und des Sauerstoffs an der positiven Seite, indem diese hier, so wie sie aus dem Wasser frei werden, neue Verbindungen eingehen; Schlüsse, die nur einer kleinen Anwendung von Logik bedürfen, um verworfen zu werden⁶⁾.

Berzelius stützt sich hier, wie wir sehen, hauptsächlich

52 Theorie d. flüssigen Aggregatzustandes n. Clausius.

auf die Fälle, welche Faraday als nicht bestimmt durch das Gesetz der festen elektrolytischen Actionen angesehen hatte. Indess ist durch die Arbeiten der eben genannten Physiker auch für diese Fälle das Gesetz als ein gültiges nachgewiesen worden.

Es lag also ein Widerspruch der elektrochemischen Theorie mit bestimmten Thatsachen vor; trotzdem aber wäre es vortheilhaft gewesen, diese in ihren Grundzügen und ihrem Aufbau so befriedigende Theorie sofort zu verwerfen. Denn man entgeht diesem Widerspruch vollkommen, wenn man bei der Deutung der Thatsachen der Elektrolyse von der Theorie ausgeht, welche Clausius über die Natur des flüssigen Aggregatzustandes aufgestellt und welche er zur Erklärung der Elektrolyse folgendermaßen formulirt hat. In dem Molecül einer flüssigen Verbindung sind die Atome (Theilmolecüle) nicht mehr fest mit einander verbunden. Die Molecüle oscilliren in weiten Bahnen, und es kommt vor, dass das positive Ion eines Molecüls von dem negativen eines anderen mehr angezogen wird als von seinem eigenen und sich deshalb mit jenem verbindet. Die abgeschiedenen Ione verbinden sich entweder mit einander oder sie setzen ihren Weg getrennt fort, stossen auf andere in Spaltung begriffene Molecüle und verbinden sich mit den Ionen dieser. Es sind also in einer Flüssigkeit die Molecüle überhaupt schon in einer Zersetzung und in einem fortwährenden Austausch ihrer Bestandtheile begriffen. Diese Ansicht von Clausius, bemerkt Wüllner⁷⁾, verdient um so mehr Beachtung, als sie nicht besonders zur Erklärung der Elektrolyse ersonnen ist, sondern nur eine weitere Durchführung der Ansicht ist, die sich Clausius bereits bei seinen Untersuchungen über mechanische Wärmetheorie ergeben hatte.

Dem Chemiker wird diese Auffassung deshalb in hohem Grade einleuchtend erscheinen, weil sie eben den bestehenden Widerspruch löst; der Physiker wird noch einen weiteren Vorzug darin finden, weil sie erklärt, warum selbst die minimalsten Mengen eines Stromes noch eine elektrolytische Wirkung ausüben; der Strom kann nur eine die Richtung der Ione be-

stimmende Wirkung haben, nicht aber kann er gleichzeitig auch trennend oder anziehend wirken.

Andere, später entdeckte Thatsachen der Elektrolyse griffen zwar nicht die Grundlage der Berzelius'schen Auffassung an, wohl aber sprachen sie gegen die von ihm aufgestellte Theorie der Säuren und Salze. Zersetzt man nämlich ein Salz, z. B. schwefelsaures Kali, K O, S O_3 , in Wasser gelöst durch den hydroelektrischen Strom, so entwickelt sich an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff; es ist dies nach Berzelius eine Folge der Zersetzung des Wassers. Zugleich aber wird nach ihm das schwefelsaure Kali zersetzt und getrennt in Kali, welches zu dem Leiter der negativen Elektrizität, der Kathode, geht, und in Schwefelsäure, die sich an der Anode abscheidet.

Enthält dagegen die Flüssigkeit ein Salz aufgelöst, dessen Bestandtheile sich leichter zersetzen lassen, als Wasser, so bleibt das Wasser unverändert und der leichter zersetzbare Körper wird in seine Bestandtheile zerlegt. So wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt in Metalloxyd und Schwefelsäure, und das Metalloxyd wieder in Metall und Sauerstoff, so dass an dem einen Pol Sauerstoff und Schwefelsäure, an dem anderen Metall zur Ausscheidung kommen. Dies war Berzelius' Erklärung der Elektrolyse der Salze und sie entsprach vollkommen seinen Vorstellungen, welche er sich von der Constitution eines Salzes gebildet hatte *).

Diese Erklärung war aber unrichtig, wie folgender Versuch gezeigt hatte. Man leitete den galvanischen Strom gleichzeitig durch einen Zersetzungsapparat mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali und durch ein Voltameter mit angesäuertem Wasser; es ergab sich nun, dass durch den Strom in beiden Zersetzungsapparaten genau dieselbe Menge Wasserstoff und Sauerstoff erhalten wurde; in dem Voltameter hätte der Strom nur das Wasser zersetzt, in der Zersetzungszone mit schwefelsaurem Kali hätte er nach Berzelius das Kali von der Schwefelsäure getrennt und dann ausserdem noch die gleiche Menge Wasser zersetzt; er hätte also in dieser Zelle

54 Daniell und seine Wasserstoffsäurentheorie.

die doppelte Arbeit geleistet als im Voltameter, was ein Widerspruch ist.

Daniell, der auf diese Thatsachen zuerst die Aufmerksamkeit gelenkt hatte, sah sich deshalb veranlasst, eine von der Berzelius'schen Auffassung abweichende Ansicht von der Zusammensetzung der Salze und Säuren aufzustellen. Daniell nahm an, dass die Sauerstoffsäuren nach Analogie der Wasserstoffsäuren zusammengesetzt seien, in der Weise, dass in der Sauerstoffsäure das halogene Element durch einen den gesammten Sauerstoff enthaltenden Atomcomplex vertreten sei; die Schwefelsäure war nach ihm HSO_4 , Wasserstoff vereinigt mit dem Radical Oxysulphion, Oxysulphionwasserstoffsäure; die Salpetersäure ist HN O_6 , Oxynitronwasserstoffsäure u. s. w. In den entsprechenden Salzen findet sich der Wasserstoff durch ein Metall vertreten.

Bei der Elektrolyse der Salze findet dann stets eine Trennung in Metall, welches an der Kathode sich ausscheidet, und in den sauerstoffhaltigen Complex, z. B. NO_6 , SO_4 , statt, der an der Anode in Sauerstoff und Säure (SO_3 , NO_5) zerfällt.

Die Wasserstoffsäurentheorie, welche aus chemischen Rücksichten aufgestellt wurde, fasst die Säuren und Salze ganz analog constituirt auf; die Bedenken, welche gegen diese geltend zu machen sind, werden in gleichem Maasse gegen die aus physikalischen Thatsachen hervorgegangene zu erheben sein. Hier dürfte nur daran zu erinnern sein, dass die Spaltungsproducte, welche durch chemische oder physikalische Einwirkung auf eine Verbindung erhalten werden, niemals zu einem allgemein gültigen Schluss auf die Constitution einer Verbindung berechtigen. Denn die Art der Spaltung ist bedingt durch die Natur der Verbindung und durch die Natur des Spaltungsmittels. Wirft man nun die Frage auf, unbeirrt durch jede Theorie: welcher Art werden die Producte sein, welche durch Einwirkung des hydroelektrischen Stroms auf einen Elektrolyten entstehen? so wird die Antwort die sein: es werden schliesslich solche Producte entstehen, welche entweder einfach sind oder welche sich wegen ihres Aggregatzustandes oder als Nichtelektrolyte der

zerlegenden Kraft des Stromes entziehen. Nun entstehen z. B. durch Elektrolyse des schwefelsauren Kupferoxyds Kupfer (Cu), Sauerstoff (O) und Schwefelsäureanhydrid SO_3 ; Kupfer und Sauerstoff sind einfache Stoffe, Schwefelsäureanhydrid ist ein Nichtelektrolyt, daraus allein kann nicht hervorgehen, dass schwefelsaures Kupferoxyd gemäss der Daniell'schen Formel, CuSO_4 , zusammengesetzt ist.

Bemerkungen.

- ¹⁾ Poggendorff, Annalen der Chemie und Physik. Bd. 33, S. 316.
 - ²⁾ Ebendasselbst S. 499.
 - ³⁾ Siehe hierüber Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. II. Aufl. Bd. 4, S. 595.
 - ⁴⁾ Poggendorff, l. c. S. 505.
 - ⁵⁾ Ebendasselbst S. 511.
 - ⁶⁾ Berzelius' Lehrbuch. Bd. 1, S. 99.
 - ⁷⁾ Wüllner, l. c. S. 620.
 - ⁸⁾ Berzelius, l. c. S. 94.
-

VI.

Lavoisier's Ansicht über die Natur der Säuren. Entdeckung des Chlors, Ansichten über die Natur desselben von Scheele u. s. w., Berzelius' Auffassung. Davy's Wasserstoffsäuretheorie. Liebig's Wasserstoffsäuretheorie. Berzelius' Entgegnungen. Moderne Auffassung der Säuren. Oxydation der Metalle von der Salzbildung. Moderne Nomenclatur.

Von Lavoisier war die Ansicht aufgestellt worden, dass der Sauerstoff ein allen Säuren gemeinsamer Bestandtheil sei, und dass er als das acidificirende Princip derselben anzusehen wäre. Alle Säuren waren nach ihm entweder Verbindungen von Sauerstoff mit bereits bekannten Elementen, so die Kohlensäure, die Schwefelsäure, die Salpetersäure, oder Vereinigungen von Sauerstoff mit noch nicht dargestellten Elementen, wie die Salzsäure, oder Verbindungen von Sauerstoff mit zusammengesetzten Radicalen, wie die organischen Säuren.

Diese Ansicht wurde fast unbestritten angenommen, und bildete eine wesentliche Grundlage der durch Lavoisier eingeführten Richtung.

Im Jahre 1774 entdeckte Scheele das Chlor und betrachtete es im Sinne der phlogistischen Theorie als dephlogistisirte Salzsäure; von den Chemikern der Lavoisier'schen Richtung wurde es als oxydirte Salzsäure betrachtet, während letztere als die niedrigere Oxydationsstufe eines hypothetischen Radicals, Murium oder Muriaticum, galt. Die sogenannten salzsauren Salze wurden analog den anderen Salzen constituirt betrachtet, bestehend aus einer sauerstoffhaltigen Basis und Salzsäure.

Im Jahre 1808 sprachen Gay-Lussac, Thenard und Curaudau die Idee aus, dass das oxydirte salzsaure Gas ein einfacher Körper und das salzsaure Gas eine Verbindung desselben mit Wasserstoff sei. Sie hatten sich vergeblich bemüht, dem oxydirten salzsauren Gas mittelst Kohle den Sauerstoff zu entziehen. Indess stellten sie diese Ansicht nur als eine mögliche hin, hielten selbst die ältere für die richtigere und erklärten alle ihre Versuche, indem sie diese zu Grunde legten.

Im Jahre 1810 veröffentlichte H. Davy eine Abhandlung über denselben Gegenstand, und spricht am Schlusse derselben seine entschiedene Ansicht dahin aus, dass die oxydirte Salzsäure ein einfacher Körper sei, den er Chlorine zu nennen vorschläge, dass das salzsaure Gas die Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff darstelle, und dass das Kochsalz die Verbindung desselben mit Natrium sei, dadurch entstanden, dass sich der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Sauerstoff des Natrons zu Wasser vereinigt habe, und das Chlor in unmittelbare Verbindung mit dem Natrium getreten sei.

Damit war die Einheit des von Lavoisier aufgestellten chemischen Lehrgebäudes durchbrochen, und um dieser willen fand die von Davy vertretene Ansicht nicht überall Zustimmung; zudem war das Chlor das einzige damals bekannte Element, welches mit Wasserstoff eine Säure und mit Metallen salzartige Verbindungen lieferte. Indess fand die neue Ansicht eine bedeutende Stütze in der Entdeckung des Jodes durch Courtois 1811. Gay-Lussac, welcher dasselbe zuerst näher untersuchte, stellte fest, dass dasselbe eine dem Chlor analoge Substanz sei, und hielt es nunmehr für wahrscheinlich, dass beide Körper Elemente wären, ein Zugeständniss, welches er bis dahin noch nicht in diesem Umfange gemacht hatte.

Berzelius dagegen, dem die Einheit der Theorie über Alles ging, und der von jedem chemischen Salze die Uebereinstimmung mit der übrigen chemischen Theorie forderte, war unter den letzten, welche die ältere Ansicht aufgaben. Erst die nähere Kenntniss der Cyanverbindungen, welche sich als

58 Berzelius und seine Ansicht über das Chlor.

dem Chlor analoge herausstellten, bestimmte ihn im Jahre 1823 Chlor und Jod als einfache Körper anzuerkennen.

Die Art und Weise, wie Berzelius die ältere Theorie aufrecht zu erhalten sucht, ist wiederum höchst bezeichnend für seine wissenschaftliche Denkungsart. Bei einer Vergleichung der beiden Theorien gesteht er zu, dass die neue Theorie Wahrscheinlichkeit für sich habe; aber sie setze sich in Widerspruch mit der übrigen chemischen Theorie; wie man erstere auch wende, stets komme man zu Folgerungen, welche mit der letzteren unverträglich seien, und es müsse entweder diese oder jene unrichtig sein. „Ich werde,“ sagt er, „mich aber auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als bis diese Lehre vollkommen consequent und zusammenhängend mit der neuen theoretischen Wissenschaft wird geworden sein, welche man auf den Ruinen der von ihr niedergerissenen chemischen Theorie wird aufgebaut haben. Denn ich fordere unnachsichtlich von einem jeden chemischen Satze, dass er mit der übrigen chemischen Theorie übereinstimme und ihr einverleibt werden könne; im entgegengesetzten Falle muss ich ihn verwerfen; es sei denn, dass die unumstössliche Evidenz desselben eine Revolution in der mit ihm nicht passenden Theorie nothwendig mache.“

In Berzelius tritt hier jener Dogmatismus hervor, den ihm die moderne Schule so unablässig und fast bis zum Ueberdruß vorhält. Es geht aber aus dem Angeführten hervor, dass einem solchen Dogmatismus die Anerkennung nicht versagt werden darf, weil er die Frucht echt philosophischer Denkungsart ist. Der modernen Chemie, welche jenen bei Berzelius so geschickt hervorzuheben weiss, lässt sich nachweisen, dass sie bei Aufstellung ihrer Theorien in noch weit höherem Grade dogmatisch verfährt, aber ohne dabei von einem solchen Grade philosophischer Einsicht und logischer Consequenz geleitet zu sein. Während die classische Schule bestrebt ist, der Wissenschaft einen einheitlichen Charakter aufzuprägen, trägt die moderne so zu sagen einen individuellen. Jede neue Ansicht findet Aufnahme, wenn sie nur einen neuen Gesichtspunkt aufstellt, gleichviel ob jener mit den übrigen Ansichten sich verträgt oder nicht.

Nachdem Berzelius die elementare Natur der halogenen Stoffe anerkannt hatte, wurde fast von keiner Seite mehr Einspruch dagegen erhoben; nur Schönbein, der berühmte Entdecker des Ozons, hielt bis zu seinem Tode die Ueberzeugung fest, dass sie zusammengesetzt seien.

Es war sonach die Existenz zweier Säuren allgemein anerkannt worden; man unterschied Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren, Haloidsalze und Amphidsalze. Den Unterschied zwischen beiden Reihen aufzuheben und beide unter einem Gesichtspunkte wieder aufzufassen, versuchte zuerst Davy.

In seinen Untersuchungen über die wasserfreie Jodsäure (JO_3 ; $\text{O} = 8$), welche derselbe 1815 veröffentlichte, zeigte er, dass dieser Substanz die Eigenschaften einer Säure fehlen, dass sie diese erst erhalte, wenn sie mit Wasser verbunden sei. Es sei deshalb nicht unwahrscheinlich, dass der Wasserstoff des Wassers den Charakter der Säure bedinge; denn nehme man den gesammten Sauerstoff weg, so verbleibe noch eine starke Säure, der Jodwasserstoff; man könne deshalb die mit Wasser verbundene Jodsäure als ternär zusammengesetzt betrachten, bestehend aus Wasserstoff, Jod und Sauerstoff, worin der Wasserstoff eine den Charakter der Säure bestimmende Rolle spiele. Aehnliche Betrachtungen stellte Davy über die überoxydirt salzsauren d. h. chlorsauren Salze an. Das Chlorkalium sei ein neutraler Körper und verliere diesen Charakter nicht, wenn auch sechs Proportionen Sauerstoff in die Verbindung eintreten. Ebenso sei die Chlorwasserstoffsäure eine starke Säure, und behalte diese Eigenschaft auch bei Zuführung von Sauerstoff. Man habe deshalb kein Recht zu sagen, dass das Chlor mit Sauerstoff eine Säure bilden könne, so lange nicht eine nur aus Chlor und Sauerstoff bestehende Verbindung erhalten sei, welcher der Charakter einer Säure zukomme. Ueberhaupt sei nicht ein bestimmtes Element die Ursache des Sauerseins.

Aehnliche Ideen sprach Dulong aus in einer Untersuchung über die Oxalsäure, welche er als bestehend aus Kohlensäure und Wasserstoff ansah: bei der Salzbildung vereinige sich dieser

60 Die Wasserstoffsäurentheorie von Liebig.

mit dem Sauerstoff der Basis zu Wasser, das entstandene Salz sei dann eine Verbindung von Kohlensäure und Metall.

Im Jahre 1838 veröffentlichte Liebig eine Abhandlung¹⁾, welche für die Wasserstoffsäurentheorie von fundamentaler Bedeutung ist.

Die Abhandlung zerfällt in drei Abschnitte; der erste theilt die Resultate der Untersuchung elf organischer Säuren mit; er enthält nur Thatsächliches; der zweite behandelt die Deutung der Thatsachen, die „Theorie“. Aus den vorhergehenden Versuchen gehe hervor, dass unsere Vorstellungen über die Constitution vieler Säuren geändert werden müssen. Man habe bis jetzt als ein Atom Säure diejenige Menge betrachtet, welche sich mit einem Atom Basis vereinigen könne. Diese Vorstellung sei falsch für neun organische Säuren, sowie für die Phosphorsäure und Arsensäure.

Die gewöhnliche Phosphorsäure enthalte auf ein Atom Basis $\frac{2}{3}$ Atom Phosphor und $1\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff. Da diese Verhältnisse sich im Widerspruch befinden mit der atomistischen Theorie, so müssen in den phosphorsauren Salzen auf ein Atom Phosphorsäure drei Atome Basis enthalten sein.

Die pyrophosphorsauren Salze enthielten zwei Atome Basis, da auf ein Atom Basis in diesen 1 Atom Phosphor und $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff enthalten seien. Die Metaphosphorsäure neutralisire auf ein Atom Phosphor und fünf Atome Sauerstoff nur ein Atom Basis.

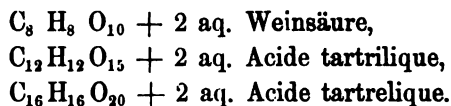
Die Verschiedenheit in den Modificationen der Phosphorsäure werde von ihrem verschiedenen Wassergehalt abgeleitet, in der Weise, dass die Fähigkeit, drei Atome Basis zu binden, abhängig sei von den drei Atomen Hydratwasser, die in den Salzen durch die drei Atome Basis vertreten seien. Aber diese Erklärung weise nur die Beziehungen nach, in welchen die Hydrate zu den Salzen stehen; aber sie gebe darüber keinen Aufschluss, warum das Hydrat der einen Säure drei, das der anderen ein oder zwei Atome Wasser enthält, warum die Säure mit einem Atom Wasser die verlorenen zwei Atome Wasser nicht augenblicklich wieder aufnimmt, wenn man sie damit zusammenbringt.

Welches Salz der Phosphorsäure neutral ist, wisse man nicht. Verstehe man unter einem sauren Salz die Verbindung eines neutralen mit einem oder mehreren Atomen der nämlichen Säure, so existire ein saures phosphorsaures Salz nicht. Saure Salze seien stets Doppelsalze, bestehend aus dem neutralen Salz und der wasserfreien Säure oder dem Hydrat derselben. Setze man zu saurem schwefelsaurem Kali Natron, so theile sich das saure Salz in zwei neutrale, in Glaubersalz und schwefelsaures Kali. Bringe man dagegen zu saurem phosphorsaurem Natron eine gewisse Menge Kali, so bilde sich phosphorsaures Natronkali, vollkommen analog in seiner Zusammensetzung dem sauren Salz; ein Atom von den zwei vorher darin enthaltenen Atomen Wasser ist ersetzt durch Kali, das zweite bleibt in der Zusammensetzung des neuen Salzes; es ist keine Verbindung von zwei neutralen Salzen, es ist kein Doppelsalz.

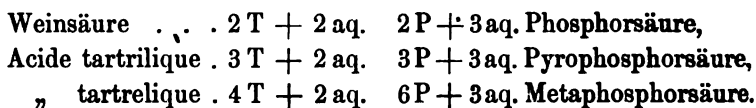
„Dieses Verhalten trennt die Phosphorsäure und Arsensäure von der grösseren Zahl aller anderen Säuren; in ihrer Eigenschaft, sich mit mehreren Atomen Basis zu verbinden, liegt an und für sich die Fähigkeit, Salze derselben Classe mit verschiedenen Basen zu bilden, verschieden von denen, die man Doppelsalze nennt. Ich betrachte diesen Charakter als entscheidend für die Constitution dieser und aller Säuren, welche ähnliche Verbindungen wie die Phosphorsäure bilden.“ Viele organische Säuren, namentlich die Cyanursäure, Meconsäure, Gerbsäure und Citronensäure, verhielten sich ebenso. Liebig zeigt nun, dass dies in der That der Fall ist. So erleide die Weinsäure beim Schmelzen in einer Temperatur, wobei sie noch keine Zersetzung erleide, unter Verlust von Wasser eine Veränderung, wodurch ihre Sättigungscapazität vermindert werde. Diese Veränderung sei absolut von derselben Art, welche die Phosphorsäure unter denselben Umständen erleide. Die eine enthalte auf ein Atom Basis oder auf ein Atom Wasser eine Säure, welche nach der Formel $C_6H_6O_7^{1/2}$, die andere auf dieselbe Quantität Basis oder Wasser eine Säure, welche nach der Formel $C_8H_8O_{10}$ zusammengesetzt ist. Drücke man nun die Constitution dieser Säuren auf eine richtigere Weise aus, indem man die Mengen

62 Die Wasserstoffsäurentheorie von Liebig.

von Basen oder Wasser in ihren Verbindungen gleich annehme, so habe man:



Die Aehnlichkeit dieser Säuren mit den Phosphorsäuren falle deutlich in die Augen, wenn man ihre Formeln neben einander setze. Bezeichne man $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_{10}$ mit 2 T, Phosphorsäure mit 2 P, so ist:



Man sehe hier deutlich, dass die Verwandlung der Weinsäure in die andere Säure darauf beruhe, dass in die Zusammensetzung derselben die Hälfte der Elemente der wasserfreien Weinsäure, und in die zweite die doppelte Menge dieser Elemente eingegangen sei, ohne dass sich die Sättigungscapacität erhöht habe.

Durch Erhitzung auf 250° verliere der Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kali) zwei Atome Wasser von der als wasserfrei angenommenen Säure. Die zwei Atome Sauerstoff, die dieses Salz mehr enthalte als die übrigen weinsauren Salze, haben an der Abscheidung dieser zwei Atome Antheil. Die Annahme von fertig gebildetem Wasser in der als wasserfrei geltenden Weinsäure würde zu unwahrscheinlichen Voraussetzungen führen. Es bleibe nichts anderes übrig, als die Ausscheidung von Wasser aus dem getrockneten Brechweinstein einer partiellen Reduction des Antimonoxys zuzuschreiben, und das Vorhandensein einer Basis in dem Zustande von Metall in der Verbindung einer sauerstoffhaltigen Säure lasse sich für gewisse Verbindungen nicht als Hypothese betrachten.

Man könnte die Säuren eintheilen in einbasische, zweibasische und dreibasische. Unter einer zweibasischen Säure würde man eine solche verstehen, deren Atom sich mit zwei

Atomen Basis vereinigt, in der Art, dass diese beiden Atome Basis zwei Atome Wasser in der Säure ersetzen.

In dem mit Hypothese betitelten Theil der Abhandlung bemerkt Liebig: Ich weiss kaum, ob diese Entwicklungen zusammengenommen eine Theorie genannt werden können, denn sie scheinen mir etwas genauer betrachtet kaum etwas mehr als ein dürftiger Ausdruck für dasjenige zu sein, nicht was der Geist sieht, sondern was unsere Augen sehen.

Man sehe, dass die Sättigungscapacität einer grossen Anzahl Säuren abnehme mit der Abscheidung dieses sogenannten basischen Wassers, und man könne nicht begreifen, woher es komme, dass dieses Wasser nicht wieder aufgenommen werde, wenn man die modificirte Säure mit Wasser wieder zusammenbringe. Man begnüge sich damit zu sagen, die Säure sei modificirt worden, ohne nach der Ursache dieser Aenderung zu fragen.

In dem bei 250° getrockneten Brechweinstein werden durch zwei Atome Sauerstoff, den dieses Salz mehr enthalte als die anderen weinsauren Salze, vier Atome Wasserstoff in der Form von Wasser ausgeschieden, die sich nicht als Wasser in der Säure befanden. Unsere gewöhnlichen Ansichten reichten aber nicht hin, um diese Thatsache zu erklären.

Neben der jetzt herrschenden Ansicht über die Constitution der Säuren bestehe noch eine andere, welche Davy für die Chlor- und Jodsäure, Dulong für die Oxalsäure aufgestellt habe. Die eigenen Worte Liebig's sind: „Ich wage kaum zu gestehen, dass ich seit Jahren schon mir Mühe gegeben habe, Beweise zur Begründung dieser Hypothese aufzufinden, indem in ihr selbst, so verkehrt und widersinnig sie auch erscheinen mag, eine tiefe Bedeutung liegt, insofern sie alle chemischen Verbindungen überhaupt in eine harmonische Beziehung mit einander bringt, insofern sie die Schranke niederreisst, welche von uns zwischen den Verbindungen der Sauerstoff- und Haloid-salze gezogen worden ist.“

Die Versuche, die in dem Vorhergehenden beschrieben sind, seien aus dem Verfolg dieser Ansichten entsprungen.

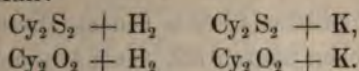
64 Die Wasserstoffsäuretheorie von Liebig.

Dehne man die Ansicht von Davy auf die Schwefelsäure aus, so ist das Schwefelsäurehydrat eine Wasserstoffsäure: $\text{SO}_4 + \text{H}_2$. In dieser Säure wird der Wasserstoff vertreten durch Metalle, $\text{SO}_4 + \text{K}$, schwefelsaures Kali. Beim rechten Anblick besitze diese Formel etwas Unnatürliches. Das Kalium zeichne sich durch eine so eminente Neigung aus, sich mit Sauerstoff zu verbinden; man könne es nicht über sich gewinnen, es in dieser Form verbunden zu denken. Aber hieran sei nur die Gewohnheit schuld, die uns unbewusst verführe, die Eigenschaften eines Körpers zu übertragen in die Verbindung, die er eingegangen ist.

Wie das Schwefelcyankalium zusammengesetzt sei, darüber habe man zweierlei Ansichten. Nach der einen Ansicht ist die Schwefelblausäure eine Verbindung von Schwefelwasserstoff, $\text{S} + \text{H}_2$, mit Schwefelcyan, Cy_2S , nach der anderen enthält sie ein eigenthümliches Radical, Cy_2S_2 , verbunden mit einem Aequivalent Wasserstoff. Die erstere Ansicht entspreche genau der, welche wir gegenwärtig über die Constitution der Schwefelsäure haben, die andere der von Davy. Der ersteren Ansicht entsprechend sei dann das Schwefelcyankalium eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelcyan, $\text{Cy}_2\text{S} + \text{SK}$. Man sei übereingekommen, diese Art der Verbindung für nicht wahrscheinlich zu halten; denn die entsprechende Silber- oder Bleiverbindung könnte durch Schwefelwasserstoff nicht zerlegt werden, wie es in der That geschehe, weil ja das Blei oder Silber schon als Schwefelverbindung darin enthalten sei. Man nehme also an, dass das Schwefelcyankalium das Kalium nicht als Schwefelkalium enthalte, sondern $\text{Cy}_2\text{S}_2 + \text{K}$ sei. So komme man zu dem Schlusse, der beim schwefelsauren Kali uns so unwahrscheinlich vorkomme. Nun sei aber die Verwandtschaft des Kaliums zum Schwefel kaum geringer als die zum Sauerstoff, und doch könne dieses Metall in einer Schwefelverbindung existiren, ohne darin als Schwefelkalium enthalten zu sein.

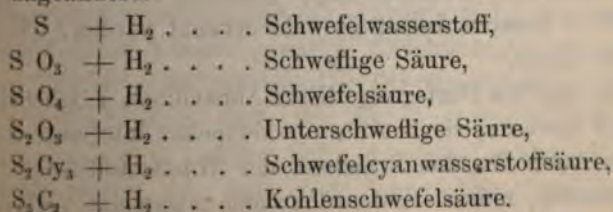
Nun könne der Schwefel in der Schwefelblausäure und in dem Schwefelcyankalium ersetzt werden durch Sauerstoff; die

entsprechenden Verbindungen sind das Hydrat der Cyansäure und cyansaures Kali:



Was uns bei der Schwefelverbindung nicht unwahrscheinlich vorkomme, hielten wir für widernatürlich auf die entsprechende Sauerstoffverbindung zu übertragen. Das Beispiel solle zeigen, dass die Gewöhnung keineswegs zur Richtschnur einer Theorie gewählt werden dürfe. Eine Formel gebe Aufschluss über die Bildungs- und Zersetzungsweise. Aber aus dem Verhalten eines Körpers in seinen verschiedenen Zersetzungsweisen liessen sich nie mit apodiktischer Gewissheit Schlüsse rückwärts auf seine Constitution machen, eben weil die Producte sich ändern mit den Bedingungen zur Zersetzung. „Jede Ansicht,“ bemerkt Liebig, „über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere.“ Die chemischen Eigenschaften wechseln, je nach den Materien, die auf den Körper einwirken. Diese Eigenschaften seien demnach nichts Absolutes, sie gehören dem Körper nicht an. „Jede Theorie ist mangelhaft und unzulässig, sobald sie auf die Zersetzungsweise gegründet ist.“ (Liebig.)

Das Princip der Theorie von Davy sei, dass die Sättigungscapacität einer Säure abhängig gemacht werde von ihrem Wasserstoffgehalt, so dass, wenn man die übrigen Elemente zusammengekommen als Radical bezeichnen wolle, die Zusammensetzung des Radicals nicht den entferntesten Einfluss auf diese Fähigkeit besitze. Gehe man vom Schwefelwasserstoff aus, und lasse Sauerstoff, Schwefel und Wasserstoff in den mannigfaltigsten Verhältnissen in das Radical eingehen, die Sättigungscapacität bleibe ungeändert:



66 Die Wasserstoffsäurentheorie von Liebig.

Die unorganische Chemie müsse aber diese Ansicht verwerfen, weil sie eine Menge nicht darstellbarer Radicale voraussetze. In der organischen Chemie bedeute dieser Einwurf wenig, weil alle organischen Säuren mit wenig Ausnahmen eben so unbekannt seien, wie die Radicale, zu denen Davy's Ansicht führe.

Die bekannteste Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff sei $P_2 + H_6$; treten in dieses Radical 8 Atome Sauerstoff ein, so entstehe die gewöhnliche Phosphorsäure, $P_2O_8 + H_6$. Durch Erhitzung der Phosphorsäure vereinige sich ein Theil des Wasserstoffs mit einem Aequivalent Sauerstoff im Radical, es bilde sich Wasser, welches sich abscheide, und zwei neue Säuren: Pyrophosphorsäure, $P_2O_7 + H_4$, und Metaphosphorsäure, $P_2O_6 + H_2$, entstünden. Aus diesen Verbindungen entstehen neue Salze, indem der Wasserstoff ganz oder zum Theil vertreten werde durch Aequivalente von Metallen. Die Metalloxyde würden dabei durch den Wasserstoff der Säure reducirt und es trete Wasser aus. Oxyde, welche den Sauerstoff am schwächsten gebunden enthielten, bewirkten diese Reduction leichter; in dieser Hinsicht stände das Silberoxyd unter allen oben an.

Diese Anschauungen hätten ihn zu seinen Versuchen veranlasst. Man habe Ursache zu fragen, ist die Ansicht wahr, weil sie zu Entdeckungen führen kann? „Diese Frage ist schwer zu beantworten, man darf sich bei der Prüfung und Anwendung der neuen Theorie von diesen Resultaten nicht bestechen lassen. Jede Ansicht führt zur Anregung sie zu prüfen, zu bestätigen, sie führt zu Versuchen, zu Arbeiten. Wenn man aber arbeitet, so ist man stets sicher, Entdeckungen zu machen, gleichgültig, von wo man ausgeht. Auch Herr Laurent hat in dem Sinne seiner Ansicht über die Constitution der organischen Körper Entdeckungen gemacht. Sind diese Theorien deshalb in unseren Augen als wahr erkannt worden? Wir alle zweifeln daran.“

Ich bin bei Darlegung dieser Abhandlung möglichst ausführlich gewesen; sie hat für uns doppeltes Interesse: sie war entscheidend für das Schicksal der Wasserstoffsäuren- oder Binartheorie, indem sie derselben eine allgemeine Verbreitung

und Anerkennung verschaffte; sie führt uns ferner in den Ideenkreis eines der grössten Meister der classischen Chemie ein. Man hat Liebig öfter die Ehre erwiesen, ihn zu den Mitbegründern der modernen Chemie zu zählen, weil einige seiner Apperçus zu welchen auch die soeben entwickelten Gedanken über die Constitution der Säuren zu rechnen sind, nachmals Fundamente der modernen Chemie geworden sind. Liebig verdient jedoch diese Ehre nicht, Liebig ist kein moderner Chemiker; er ist zu sehr von allgemeinen Ideen beherrscht; das Einseitige, welches in der Auffassungsweise der Wasserstoffsäurentheorie liegt, hat er sich nicht allein nicht verschwiegen, er hat es sogar einschneidend betont. Durch die ganze Abhandlung klingt das Gefühl, dass diese Ideen nicht ein Ausdruck für das seien, was der Geist sieht, sondern für das, was die Augen sehen. Diese Theorie ist trefflich geeignet, sämmtliche Reactionen der Säuren unter einen Gesichtspunkt zu bringen; aber mehr erfüllt sie nicht. Was eine Säure an und für sich ist, was ihre Natur ausmacht, was sie ist, im Unterschiede von den Basen und Salzen: das sagt sie nicht, sie giebt keine Begriffe, sie erfüllt damit nicht die Anforderungen, welche wir an eine wahre Theorie zu stellen haben.

Nach Davy bildet der Wasserstoff das säuernde Princip der Säuren. Liebig spricht sich hierüber nicht aus; es ist aber auf Grund seiner elektrochemischen Auffassung, der er stets getreu blieb, anzunehmen, dass er diese Meinung nicht theilte. Der Wasserstoff bedingt nach ihm nur die Sättigungscapacität der Säure, denn hierauf habe das Radical der Säure keinen Einfluss. Nimmt er nun an, wie es wahrscheinlich ist, dass dieses Radical den elektronegativen und somit den säuernden Bestandtheil bilde, so besteht wenigstens ein principieller Unterschied zwischen der Auffassung Berzelius' und der Liebig's nicht; der elektrochemische Gegensatz bliebe gewahrt. Gleichwohl hat Berzelius die neue Theorie nicht anerkannt. Die Hauptgründe, die er dagegen geltend macht, sind: Von den neuen Salzbildern lasse sich kein einziger in isolirter Form darstellen, wenn man die Ausnahmen mache, dass wasserfreie Schwefelsäure den Salzbildern in den schwefligsauren Salzen und zwei Atome Kohlensäure

den Salzbilder in den oxalsauren Salzen ausmachen. Aber aus wasserfreier Schwefelsäure und aus Kohlensäure entstünden mit Metallen keine schwefligsauren oder kohlen-sauren Salze. Ferner setze die neue Ansicht voraus, dass in Verbindungen von zwei Metalloxyden das, welches die schwächste Vereinigungskraft zum Sauerstoff habe, mit allem Sauerstoff, und das elektropositivste Metall mit diesem neuen Salz-bilder verbunden sein müsste. Gold-oxydkali wäre dann nicht $\text{KO} + \text{Au}_2\text{O}_3$, sondern $\text{K} + \text{Au}_2\text{O}_4$, Bleioxyd-Silberoxyd nicht $2\text{PbO} + \text{AgO}$, sondern $2\text{Pb} + \text{AgO}_3$. Dies trete noch mehr bei den sogenannten Hydraten hervor, welche die ältere Theorie als Verbindungen der Metalloxyde mit Wasser betrachte, während nach der neuen Theorie die Hydrate der Alkalien und der alkalischen Erden Verbindungen von 1 Atom Metall mit 1 Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd sein müssten. Ebenso könnten Doppelsalze nach der neuen Ansicht nicht existiren, sie müssten einfache Salze sein, in welchen das Radical der stärkeren Basis mit den übrigen Bestandtheilen des Doppelsalzes verbunden sei, wie mit einem sehr zusammengesetzten Salz-bilder.

Die ältere Ansicht habe den Vorzug, dass die Salze mit Leichtigkeit aus den Körpern zusammengesetzt, und dass sie wieder in dieselben zersetzt werden, welche die Theorie darin voraussetze. So werde schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Antimonoxyd durch trockene Destillation direct in wasserfreie Schwefelsäure, welche überdestillire, und in Oxyd, welches zurückbleibe, zersetzt.

Aus der elektrochemischen Ansicht gehe hervor, dass ein Sauerstoffsalz ebenfalls einen gewissen Grad von elektrischer Polarität besitzen müsse. Man könne sich nun vorstellen, dass das Radical der Säure und das der Basis die beiden Pole ausmachen, oder dass ihre Atome zusammengelegt den einen Pol und die Atome des Sauerstoffs den anderen Pol ausmachen. Es zeige sich dann klar, dass ein Salz, so lange es ein Salz ist, keinen zusammengesetzten Bestandtheil habe, es verdiene in der eigentlichen Bedeutung des Wortes den Namen neutral; es enthalte jetzt keinen von den beiden zusammengesetzten Bestandtheilen

mehr, aus denen es gebildet wurde oder in welche es chemisch getheilt werden könne; sie haben darin ihre Elemente zu einem einzigen Ganzen geordnet.

Die richtige Ansicht sei deshalb, dass jedes amphotere Salz für sich ein Ganzes bildet, zusammengesetzt aus drei Grundstoffen, dass es aber durch chemische Einflüsse auf mehrfache Weise getheilt werden kann.

Vergleiche man nun die beiden aufgestellten Ansichten: die, dass Salze Verbindungen sind von einer Base mit einer Säure, oder von dem elektropositiven Grundstoff und einem aus den elektronegativen Grundstoffen zusammengesetzten Salzbilder, mit der soeben angeführten Betrachtung, so zeige es sich, dass die beiden erst erwähnten von wirklichen Theorien nur zu Vorstellungsweisen übergehen, gegründet auf die verschiedene Art der chemischen Theilung, welche die amphoteren Salze erleiden können, und wovon jede für ihren Fall ein richtiges Bild des Vorganges gebe.

„Wir kommen dann zu der Frage: welche von diesen Vorstellungsweisen muss vorzugsweise angewandt werden? Die Antwort muss sein: dass die Vorstellungsweise, nach welcher die Zersetzungs- und Zusammensetzungsweise — Phänomene am häufigsten geschehen, und nach welcher die Einzelheiten dieser Phänomene am leichtesten aufgefasst werden, vorzugsweise gewählt werden muss, und diese ist ohne Widerrede die alte, welche die Salze nach den Säuren und Basen benennt, aus denen sie zusammengesetzt oder in welche sie getheilt werden können. Sie hat ausserdem den Vorzug, dass sie durchweg mit sich selbst consequent bleibt, für die Bildung sowohl der Doppelsalze als auch der basischen Salze, und sie ist, seitdem die Wissenschaft anfang in geordneten Zustand zu kommen, allgemein angenommen und angewandt worden ²⁾.“

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass Berzelius den Werth der Wasserstoffsäurentheorie vollständig zu würdigen wusste; zweitens beweisen sie, dass die Behauptung, der Dualismus sei die Basis der elektrochemischen Auffassung, eine unbegründete ist. Berzelius ist Dualist, wenn es sich darum handelt,

70 Die moderne Wasserstoffsäuretheorie.

die Constitution der Salze mit den Zusammensetzungs- und Zersetzungserscheinungen in Beziehung zu bringen; eine Verbindung dagegen ist ihm ein zusammenhängendes Ganze, worin keiner der Bestandtheile als solcher unterschieden werden kann. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass die unitare Betrachtungsweise von vornherein einen Vorzug vor der dualistischen besitze; es ist ja überhaupt sehr fraglich, ob das, was man für eine unitare Auffassung ausgiebt, wirklich eine unitare ist.

Die äussersten Consequenzen der Wasserstoffsäuretheorie wurden jedoch von der gegenwärtigen Entwicklungsphase der modernen Chemie gezogen, welche sich „Structurtheorie“ betitelt. Es ist nothwendig auch diese in das Auge zu fassen: Diese Theorie hat es, wie sie wenigstens versichert, glücklich soweit gebracht, sich nur noch auf rein thatsächlichem Boden zu bewegen, also nur noch mit den Augen zu sehen und auf eine aus einer umfassenden Grundlage hervorgehende Erklärung zu verzichten. Ihre Hauptsätze sind:

Salze sind durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandene Verbindungen, in welchen sich die gegensätzlichen Eigenschaften beider Körpergruppen mehr oder weniger vollständig ausgeglichen haben. Nach ihrer chemischen Zusammensetzung müssen sie als Säuren betrachtet werden, deren Wasserstoff durch Metalle ganz oder zum Theil ersetzt ist.

Diese Definition sei die umfassendste und zugleich diejenige, welche auf rein thatsächlicher, nichts Hypothetisches in sich schliessender Grundlage ruhe.

Betrachtet man nun die chemische Zusammensetzung der Säuren, so findet man, dass ihr Wasserstoff in einigen mit sogenannten Elementen, wie Chlor, Brom u. s. w., verbunden ist, während in anderen der Wasserstoff mit selbst schon zusammengesetzten Körpern, mit Atomgruppen, vereinigt erscheint. Der Wasserstoff ist also in gewissen Säuren mit einfachen, in anderen mit zusammengesetzten Radicalen vereinigt. Die zusammengesetzten Radicale enthalten entweder Sauerstoff und bilden dann mit Wasserstoff die Oxysäuren, oder sie enthalten Schwefel und führen dann den Namen Sulfosäuren. Ein Bei-

spiel einer solchen ist die allerdings nur als Anhydrid und in ihren Salzen bekannte Sulfocarbonsäure, H_2CS_3 .

Basen nennen wir im Allgemeinen solche Körper, welche bei ihrer Einwirkung auf Säuren Salze liefern können; nach der Definition der Salze müssen es daher Metalle oder Metallverbindungen sein.

Die Erfahrung lehrt, dass alle Salze gebildet werden bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle, Metalloxyd, Metallhydroxyd, welch' letztere den Metalloxydhydraten entsprechen. Den stärksten basischen Charakter, d. h. die grösste Gegensätzlichkeit der Eigenschaften gegenüber jenen der Säuren, zeigen die sogenannten Hydroxyde der Metalle. Es sind dies, wie die Säuren selbst, Wasserstoffverbindungen und zwar Wasserstoffverbindungen von Metalloxyden. So wie die Salpetersäure die Wasserstoffverbindung der Atomgruppe NO_3 ist, so ist das Kaliumhydroxyd, HKO , als die Wasserstoffverbindung der Atomgruppe KO zu betrachten, und so wie die ältere Theorie die Salpetersäure hypothetisch NO_5 , HO schreibt, so schreibt sie die Formel des Kaliumhydroxydes KO , HO und nimmt darin Kaliumoxyd und chemisch gebundenes Wasser an.

Die Salze zerfallen in 1. neutrale oder normale, 2. saure Salze. Neutral sind Salze, wenn der Wasserstoff der Säure vollständig durch Metalle ersetzt ist; sauer, wenn dies nur zum Theil der Fall ist. Die sauren Salze werden im Gegensatz zu den neutralen auch wohl anormale genannt. Zu letzteren gehören aber jedenfalls auch und mit grösserem Rechte die basischen Salze. Man versteht darunter solche anormale Salze, die man nach ihrer Zusammensetzung als Verbindungen von Neutralsalzen mit Oxyden derjenigen Metalle betrachten könnte, welche das neutrale Salz bereits enthält, wobei man beobachtet, dass die Menge des im Oxyde enthaltenen Metalles der im Salze bereits vorhandenen gleich ist, oder zu ihr wenigstens in einem einfachen Verhältnisse steht. Die Formel des salpetersauren Kupfers ist $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf dieses Salz entsteht das basisch-salpetersaure Kupfer, welches nach der empirischen Formel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Cu O zusammengesetzt ist.

„Der Begriff der basischen Salze ist aber ein ziemlich unsicherer, da die Constitution dieser Salze noch wenig aufgeklärt und die von der sogenannten modernen Chemie dafür gegebene Begriffsbestimmung weder den Thatsachen völlig entsprechend, noch allgemein durchführbar ist ³⁾.“

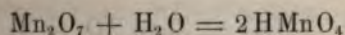
Vergleicht man nun die ältere Auffassung mit dieser modernen, so ergibt sich Folgendes. Jene sucht sich Aufklärung über das Wesen eines Körpers, über das Wesen eines chemischen Vorganges, hier über das Wesen der Salzbildung, zu verschaffen. Die Hypothese der elektro-chemischen Differenz der Stoffe giebt auch hier den Schlüssel zum Verständniss. Basen sind elektropositive Körper, das mit demselben verbundene Wasser bildet den elektronegativen Bestandtheil, welcher aber wegen seiner relativen Indifferenz die basischen Eigenschaften nicht zu verringern vermag; Säuren sind elektronegative Verbindungen, das mit ihnen verbundene Wasser bildet den elektropositiven Bestandtheil, welcher aus demselben Grunde die sauren Eigenschaften nicht verringert. Vereinigen sich nun Säuren und Basen, so binden sich die entgegengesetzten Polaritäten vollständig oder minder vollständig, je nach der Intensität der entgegengesetzten Polkräfte, und es entstehen neutrale Verbindungen, Salze, in welchen die Natur der Säure durch die entgegengesetzte der Basis aufgehoben ist. Man ist hier zu bestimmten, genau begrenzten Definitionen von Säure und Basis gelangt; diese führen dann, aber immer im strengen Sinne der Voraussetzung, zu einer deutlichen Vorstellung von dem Wesen der Salzbildung. Ich finde, dass hier dem ersten Bedürfniss des Verstandes, dem Erkennen der Causalität, Genüge geleistet ist. Es liegt hier also eine logisch wohl gefügte, mit den Thatsachen harmonirende Theorie vor.

Die Analyse der Wasserstoffsäurentheorie führt uns aber zu ganz anderen Ergebnissen. Da der elektrochemische Unterschied gelehnet wird, so gelangt dieselbe nicht einmal zu einer Begriffsbestimmung von Basis und Säure, ja sie strebt eine solche nicht einmal an. Säuren sind Wasserstoffverbindungen, Basen sind auch Wasserstoffverbindungen; wodurch diese sonst so

grundverschiedenen Körper von einander verschieden sind, das bringt der moderne Chemiker nur mittelst der Reagenzpapiere, durch Beobachtung der Farbenveränderung, durch Schmecken, durch Riechen, durch Tasten heraus, aber in seinem Verstande sind sie nicht verschieden, da bedeuten sie ein und dasselbe, sie besitzen ein und dasselbe Merkmal. Warum eine Basis eine Basis, eine Säure eine Säure ist, darüber suchen wir vergebens eine Erklärung. Ebenso unklar ist der Vorgang bei der Salzbildung; denn dass im Salze der Wasserstoff der Säure durch ein Metall ersetzt ist, erklärt nicht die Verschiedenheit der Natur der Salze, wenn man nicht anerkennt, dass das elektropositive Metall den elektronegativen Rest zu neutralisiren vermag.

Man kann auch nicht einwenden, dass die Basen nur Metalloxyde seien; denn das sind die Anhydride der Metallsäuren auch. Und doch geht durch die Aufnahme von Wasser nun eine grosse Veränderung vor; die Metalloxyde gehen durch Aufnahme der Elemente des Wassers in die „eigentlichen“ Basen in die Metallhydroxyde über; während die Metallsäureanhydride durch Aufnahme von Wasser erst Säuren werden.

Kaliummonoxyd ist im Sinne dieser Theorie nicht einmal eine Basis, sondern erst $K_2O + H_2O = 2KHO$, Kaliumhydroxyd. Das „Manganheptoxyd“, Mn_2O_7 , ist ebenfalls keine Säure, obwohl sie dargestellt werden kann; dagegen die hypothetische Hydropermangansäure, welche man sich entstanden denkt aus dem Manganheptoxyd durch Aufnahme von einem Molecül Wasser und Spaltung:



ist die wirkliche Säure, weil sie vertretbaren Wasserstoff enthält. An diesen Beispielen, welchen verschiedene andere angereicht werden könnten, ist zu sehen, dass die moderne Theorie gegen das Axiom fehlt; Gleiches zu Gleichem addirt giebt Gleiches. Das „Kaliummonoxyd“, K_2O , und das „Manganheptoxyd“ sollen, wie schon aus der Bezeichnung hervorgeht, analoge Verbindungen sein; nun aber verwandelt sich die eine durch Aufnahme

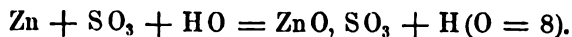
von Wasser in eine starke Basis, die andere durch Aufnahme von Wasser oder der Elemente desselben in eine entschiedene Säure, also Verbindungen, die ihrem ganzen Wesen nach von einander verschieden sind; das ist nach obigem Axiom unmöglich, folglich sind beide Verbindungen schon vor ihrer Wasseraufnahme total verschiedene Verbindungen.

Von der Kohlensäure, CO_2 , und von der schwefligen Säure, SO_2 , sind keine Hydrate bekannt; gleichwohl nimmt die moderne Chemie solche an, nämlich H_2CO_3 und H_2SO_3 , um sie mit den Salzen, z. B. K_2CO_3 und Na_2SO_3 , in Uebereinstimmung zu bringen; versichert aber dabei, der Satz: Salze sind Säuren, deren Wasserstoff durch Metalle ganz oder zum Theil ersetzt ist, sei die umfassendste Definition und beruhe auf „rein thatsächlicher nichts Hypothetisches in sich schliessender Grundlage.“

Dass diese Theorie die basischen Salze nicht zu deuten vermag, gestehen ihre Vertreter selbst ein; es ist deshalb nicht nöthig darauf zurückzukommen.

Unmöglich ist es ferner der modernen Chemie, die Thatsache zu deuten, dass gewisse Metalle nachweisbar nur dann Salze bilden können, nachdem sie sich oxydirt haben.

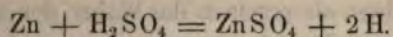
Es ist bekannt, dass eine Reihe von Metallen, wie Zink, Eisen u. s. w., mit verdünnten Säuren, z. B. mit Schwefelsäure, Wasserstoff entwickeln. Die ältere Theorie hat angenommen, dass die Metalle hierbei das Wasser zersetzen, indem sie sich mit dem Sauerstoff desselben verbinden und den Wasserstoff in Freiheit setzen; das entstandene Oxyd vereinige sich mit der Säure; der Vorgang wurde durch folgende Formel dargestellt:



In der Regel wurde hieran in den älteren Lehrbüchern folgende Bemerkung geknüpft: Das Zink oder das Eisen sei in der Kälte nicht fähig das Wasser zu zerlegen; wenn nun aber das Wasser eine Säure enthalte, so werde durch das Vereinigungsstreben des Zinks zum Sauerstoff und des Zinkoxydes zur Schwefelsäure eine grössere Kraft erzeugt, als die ist, welche den Wasserstoff mit dem Sauerstoff im Wasser zusammenhält:

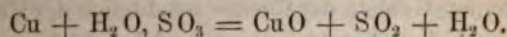
es werde also das Wasser zersetzt. Der Vorgang gehörte in die Kategorie der auf prädisponirender Verwandtschaft⁴⁾ beruhenden Zersetzungerscheinungen.

Nach der neueren Ansicht tritt das Metall einfach an die Stelle des Wasserstoffs der Säure; der Austausch wird durch folgende Formel versinnlicht:

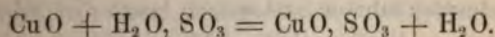


„Denn“, sagte man, „es wäre ungereimt, wenn diese Metalle, welche für sich nicht das Wasser zersetzen können, dies sollten thun können, nachdem es mit einem anderen Körper verbunden ist, der damit durch eine grosse Kraft vereinigt ist. Die Einfachheit dieser Erklärung frappirt Jeden auf den ersten Blick.“ (Berzelius, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl. Bd. 3, S. 12.)

Die geringere Beweiskraft der älteren Ansicht liegt eben darin, dass sie das entstandene Oxyd in diesem Falle nicht nachweisen kann. Aber aus einem ganz analogen Falle wird es höchst wahrscheinlich, dass doch ein Oxyd gebildet worden sein muss. Denn lässt man auf Kupfer, Quecksilber, Silber u. s. w. Schwefelsäure z. B. einwirken, so werden diese Metalle nachweisbar zuerst oxydirt; wir sehen dies daraus, dass ein Molecül Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, indem sich ein Atom Sauerstoff mit dem Metall vereinigte; diese Phase der Einwirkung wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Das entstandene Oxyd setzt sich hierauf mit einem zweiten Molecül Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Wasser um:



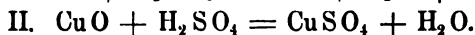
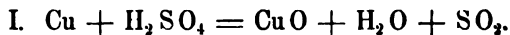
Daraus geht hervor: besteht die Salzbildung immer nur auf einen blossen Ersatz des Wasserstoffs durch Metalle, so ist gar nicht einzusehen, warum gewisse Metalle erst in Oxyde verwandelt werden müssen, ehe sie diesen Wasserstoff ersetzen können. Hieraus folgt: dass der Sauerstoff der Metalloxyde bei der Salz-

bildung und im Salze betheiligt ist. Wie dieser Sauerstoff gebunden ist, darüber kann man nur Muthmaassungen haben; die von Kolbe und Blomstrand hierüber gemachten Vorstellungen, wonach der extraradical, diatome Sauerstoff das Bindemittel, die Copula, sei, welche die beiden Glieder, Metall und Säureradical, zusammenhalte, besitzen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit; denn sie vereinen das Wahre der älteren und das Wahre der neueren Theorie.

Dass das Metall, ehe es in das Salz eingetreten ist, oxydirt worden war, geht allerdings aus der Darstellung der modernen Lehrbücher nicht klar hervor, indem der Vorgang durch folgende zusammengezogene Formel ausgedrückt wird:



statt dass sie die zwei Phasen, in welchen der ganze Vorgang ohne Zweifel verläuft, hervortreten liessen und so schrieben:



Die schwächste Seite der Wasserstoffsäuretheorie enthüllt sich jedoch in ihrer Nomenclatur der Salze. Die Mängel derselben sind so tiefgehende, so offen daliegende, dass sie von den unbefangenen Vertretern dieser Richtung zugegeben werden. So bemerkt v. Gorup-Besanez hierüber Folgendes:

„Auf keinem Gebiete der Chemie macht sich der Umschwung in den theoretischen Anschauungen, welcher sich gegenwärtig vollzieht, in unangenehmerer und störenderer Weise geltend, wie bei den Salzen und ihrer althergebrachten, in alle Doctrinen übergegangenen Nomenclatur, die, Ausdruck eines bestimmten consequent durchgeführten Systems, so lange dies allgemein angenommen war, an Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig liess, gegenwärtig aber, wo andere Anschauungen Geltung erlangt haben, mit diesen unvereinbar scheint.

„Die ältere und auch heute noch vielfach übliche Nomenclatur der sogenannten Sauerstoffsalze ist nämlich der Ausdruck des dualistischen Systems, welches in den Sauerstoffsäuren Säure-

hydrate, d. h. Verbindungen der Säureanhydride mit Wasser, und in der Salzbildung die Vertretung des sogenannten basischen Wassers durch Metalloxyde sah.

„Für die neueren Anschauungen über das Wesen der Salze passt aber diese Nomenclatur durchaus nicht; denn nach diesen sind in den Salzen weder die unversehrten Säuren noch die unversehrten Basen, d. h. die unversehrten Metalloxyde, mehr enthalten. Im sogenannten salpetersauren Kaliumoxyde sind nämlich weder Salpetersäure noch Kaliumoxyd mehr enthalten, sondern nur Reste von beiden. Für die neuere Chemie ist nämlich die Formel der Salpetersäure nicht NO_5, HO , sondern HNO_3 , in dem salpetersauren Kaliumoxyde, KNO_3 , findet sich daher von der Salpetersäure der Rest NO_3 , vom Kaliumoxyde der Rest Kalium u. s. w. Aber ebensowenig correct sind die in Berücksichtigung der modernen Theorien gewählten Namen: salpetersaures Kalium, schwefelsaures Calcium, weil auch diese die Unversehrtheit der Säuren voraussetzen lassen. Die vielfach üblichen Bezeichnungen: Kaliumnitrat, Calciumsulfat, trifft dieser Vorwurf nicht, allein diese Art der Bezeichnung stösst auf Schwierigkeiten bezüglich der sogenannten Oxydul- und Oxydsalze und anderer Verhältnisse mehr. Wir dürfen daher nicht verschweigen, dass das ältere dualistische System eine klare Uebersicht über die Salze geliefert und in dieser Hinsicht seine Aufgabe gelöst hat, während das neue unfertige Haus die Bequemlichkeiten des alten niedergerissenen noch vielfach vermissen lässt. Die ältere Nomenclatur wird uns daher auch in diesem Werke noch vielfach aushülfsweise dienen müssen.“

In der That macht v. Gorup-Besanez von solchen Bezeichnungen wie Mercuro- und Mercurisalze, Ferro- und Ferrisalze u. s. w. in seinem Lehrbuche keinen Gebrauch; andere nicht minder verbreitete Lehrbücher dagegen, wie z. B. das von Naquet-Sell, haben diese Nomenclatur und es ist vielleicht nicht uninteressant, dieselbe etwas näher zu betrachten.

So spricht Naquet-Sell von Minimumquecksilberverbindungen oder Mercuroverbindungen, von Maximumquecksilberverbindungen oder Mercurverbindungen. Die Mercuroverbin-

dungen sind die Quecksilberoxydulverbindungen, Hg_2O , die Mercuriverbindungen die Quecksilberoxydverbindungen, HgO , des dualistischen Systems, erstere enthalten mehr Quecksilber und weniger Sauerstoff, letztere mehr Sauerstoff und weniger Quecksilber, weshalb man jene mit moderner Consequenz und Prägnanz auch als Minimumquecksilber-, diese als Maximumquecksilberverbindungen bezeichnet. Das „Mercurosulfat“, d. h. das schwefelsaure Quecksilberoxydul, wird ausgedrückt durch Hg_2SO_4 , entsprechend dem Hg_2O , SO_3 ; das „Mercurisulfat“, d. h. das schwefelsaure Quecksilberoxyd, durch HgSO_4 , entsprechend dem HgO , SO_3 .

Die „Minimumeisenverbindungen“ oder Ferrosalze, sich ableitend vom Eisenoxydul, enthalten Fe , so dass das Ferrosulfat, das schwefelsaure Eisenoxydul, durch FeSO_4 bezeichnet wird; die „Maximumeisenverbindungen“, die Ferrisalze, welche aus dem Eisenoxyd, Fe_2O_3 , entstehen, enthalten Fe_2 , so dass das schwefelsaure Eisenoxyd geschrieben wird Fe_2SO_4 .

Man hat nun in den Mercurosalzen Hg_2 , in den Ferrosalzen dagegen Fe , in den Mercurisalzen aber Hg , in den Ferrisalzen Fe_2 . Um nun durch diese Schreibweise nicht verwirrt zu werden, hat man sich stets zu vergegenwärtigen, dass das Quecksilber zweiatomig ist, und dass im Quecksilberoxydul zwei Atom-

werthe durch gegenseitige Bindung $\begin{array}{c} \text{Hg} \\ | \\ \text{Hg} \end{array} \text{O}$ „gesättigt“, die bei-

den anderen durch den zweiatomigen Sauerstoff befriedigt sind. Das Eisen dagegen ist vieratomig; im Eisenoxydul hat es sich aber nicht gesättigt, sondern sich mit einem Atom des zweierwerthigen Sauerstoffs $\text{Fe} = \text{O}$ begnügt; im Eisenoxyd wirkt nur Fe_2 sechsatomig, indem zwei Atome Eisen gegenseitig unter sich eine Verwandtschaftseinheit austauschen; die übrigen sechs

Atome sind durch Sauerstoff gesättigt, ungefähr so $\begin{array}{c} \text{Fe} = \text{O} \\ | \\ \text{Fe} = \text{O} \end{array} \text{O}$.

Ist man mit dieser Reihe von Vorstellungen glücklich fertig geworden, so hat der Mann der stricten Observanz sich noch

zu erinnern, dass die Metalle in den Salzen mit gar keinem Sauerstoff verbunden sind und dass es nur ein Exercitium des Geistes war, um die modernen Lehren sich stets zu vergegenwärtigen.

Bemerkungen.

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 26, S. 113 bis 189.

²⁾ Berzelius, Lehrbuch Bd. 3, S. 18.

³⁾ Dr. E. F. v. Gorup-Besanez, Lehrbuch der anorganischen Chemie. IV. Auflage 1871.

⁴⁾ Die Annahme einer prädisponirenden Verwandtschaft wird von den modernen Chemikern verworfen; in neuester Zeit hat Pfaundler den Versuch gemacht, dieselbe in allgemeinerer Form zu begründen, in seiner geistvollen Abhandlung: „Der Kampf der Molecüle um das Dasein.“

VII.

Rückblicke. Die Behauptung Wurtz's bezüglich der Verdienste Lavoisier's. Die Anfänge der modernen Chemie. Beobachtung der Substitutionsvorgänge. Aeltere Wahrnehmungen hierüber von Gay-Lussac. Faraday, Liebig und Wöhler. Dumas' empirische Regel und Entwicklung seiner Typentheorie. Die Entgegnungen Liebig's, Pelouze's und Berzelius'. Allgemeine Betrachtungen. Berzelius' und Dumas' wissenschaftlicher Charakter. Folgen von letzterem. Beleuchtung der Thatsachen, welche nach Dumas im Einklange mit seinen empirischen Regeln stehen.

Das Gesetz der festen elektrolytischen Actionen widerspricht, wie wir gesehen haben, nur scheinbar der elektrochemischen Theorie; es lässt sich mit derselben durch die Clausius'sche Hypothese von der Natur des flüssigen Aggregatzustandes vereinbaren. Die Wasserstoffsäurentheorie, so wie sie von Liebig entwickelt wurde, enthält ebenfalls keinen principiellen Widerspruch, sie führt nur eine veränderte Vorstellung von der Constitution der Säuren und Salze ein, welche einen unitaristischen, während die Berzelius'sche Vorstellung einen dualistischen Charakter trägt; letzterer ist jedoch keineswegs, wie die eigenen Aussprüche Berzelius' beweisen, eine nothwendige Folge der elektrochemischen Theorie. Man kann deshalb weder das Gesetz Faraday's noch die Theorie Liebig's als einen Vorläufer derjenigen Richtung der Chemie betrachten, welche es für ihre Aufgabe hielt, den Elektrochemismus zu „stürzen“, und welche dann, nachdem sie diese Aufgabe gelöst

zu haben glaubte, in ihren weiteren Entwicklungsphasen sich als moderne Chemie von der gestürzten, die man aus inneren und äusseren Gründen als die classische bezeichnen muss, unterschied.

Der Franzose Wurtz hat bekanntlich behauptet, die Chemie sei eine französische Wissenschaft, denn Lavoisier unsterblichen Andenkens habe sie gegründet. Man darf sagen, dass diese Behauptung eine starke Uebertreibung enthält, ohne dass man damit den wahrhaft eminenten Verdiensten Lavoisier's, die stets mit Bewunderung erfüllen müssen, den geringsten Abbruch thut. Als die Chemie aufhörte, die Magd der Alchemie und der Jatrochemie zu sein, als die Beschäftigung mit ihr weder dem Zweck diene, Gold zu machen, noch dem Heilpräparate darzustellen, als sie sich ihrer eigenen Zwecke bewusst ward: da erhob sie sich zu dem Range einer Wissenschaft. Das war aber schon mindestens hundert Jahre vor Lavoisier der Fall. Lavoisier hat die Wissenschaft nicht geschaffen, aber er hat sie von Grund aus reformirt. Wäre es statthaft, die Entstehung einer Wissenschaft an einen bestimmten Namen zu knüpfen, so wäre Boyle der Gründer der wissenschaftlichen Chemie.

Merkwürdiger Weise hat die Schrift Wurtz's, in welcher er obige kühne Behauptung aufgestellt hatte, selbst bei den deutschen Chemikern, welche in der That einer specifisch französischen Richtung der Chemie huldigen, böses Blut erregt. Mir hat diese Schrift nicht den Eindruck gemacht, als sei Wurtz der Lobredner Lavoisier's, denn eines solchen bedurfte es nicht, so hohe Verdienste werden stets neidlos von allen denkenden Menschen ohne Unterschied der Nationalität anerkannt werden. Aber darüber war ich erstaunt, dass Wurtz nicht das an der Spitze seiner Schrift ausgesprochen hat, was der eigentliche Sinn derselben ist: die moderne Chemie ist eine französische Wissenschaft, denn die unsterblichen Arbeiten Dumas' haben dieselbe begründet. Diese Behauptung wäre unangreifbar gewesen: Denn suchen wir nach der Ursache der grossen Verirrung, die man unter dem Namen: moderne Chemie zu-

sammenfasst, so finden wir, es ist die Idee der Substitutionen und „heute, nachdem mehr als dreissig Jahre seit diesen ersten Discussionen verflossen sind, können wir als unbetheiligte und unpartheiische Beurtheiler sagen, dass die erste Idee der Substitutionen ganz und gar Dumas gehört. Und wer könnte in einem solchen Falle die Macht der Grundidee, des schöpferischen Gedankens, des ersten flüchtigen Entwurfs verkennen? Ohne Zweifel sind in der herrlichen Ausführung, die wir besitzen, Einzelheiten des Entwurfes verloren gegangen. Aber darauf kommt es nicht an; seine Grundzüge sind unauslöschlich“ ¹⁾).

Die Idee der Substitutionen führte zur älteren Typentheorie; letztere erzeugte in ihrem Absterben die neuere Typentheorie, und aus dem Leichnam dieser erwuchs die Structurtheorie: so ist Dumas der Vater der modernen Chemie.

Wir wenden uns zunächst zur Geschichte der Substitutionsvorgänge.

Die ersten Substitutionserscheinungen beobachtete Gay-Lussac 1815 bei Einwirkung von Chlor auf Blausäure; bei Vergleichung der Volumzusammensetzung dieser mit dem durch Einwirkung von Chlor erhaltenen Product drückte derselbe die stattgefundene Veränderung so aus: in dem letzteren sei der Wasserstoff der Blausäure durch Chlor ersetzt worden. Bei dem Versuch, Wachs mittelst Chlor zu bleichen, beobachtete Gay-Lussac ebenfalls, dass Chlor in die Zusammensetzung des Wachses eintrete in der Weise, dass für jedes Volum des eintretenden Chlors ein Volum Wasserstoff austrete. 1821 führte Faraday das Oel des ölbildenden Gases, $C_4H_4Cl_2$, durch weitere Einwirkung von Chlor in den sogenannten Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, $C_4H_6 = C_2H_3$; $C = 6$, über; auch er macht die Bemerkung, dass für jedes Volum des eintretenden Chlors ein gleiches Volum Wasserstoff austrete. 1832 entdeckten Wöhler und Liebig, dass bei Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, die Verbindung $C_{14}H_8ClO_2$ erhalten werde; sie bemerkten dabei ausdrücklich, dass hier Chlor an die Stelle des Wasserstoffs trete ²⁾).

Obwohl diese Erscheinungen auffallen mussten und das den seitherigen theoretischen Vorstellungen Widersprechende nicht entgehen konnte, so hat doch keiner dieser ersten Beobachter in die Lärmtrompete gestossen und gerufen: ich habe etwas fundamental Neues entdeckt, etwas, was Euern theoretischen Vorstellungen vollständig widerspricht; ich bin ein Genie, das nur noch mit Lavoisier und Berzelius verglichen werden kann. Solch kühnes und mannhaftes Auftreten hat aber Herr Dumas für angemessen erachtet und der Einfluss, den er dadurch geübt: er ist aus jeder Abhandlung ersichtlich, die der Eine oder der Andere von ihnen veröffentlicht.

„Dumas ist in Alais im Jahre 1800 geboren; kaum zwanzigjährig, veröffentlichte er mit Benedict Prevost jene noch heute classischen Untersuchungen über das Blut. Im Jahre 1821 kam er nach Paris, wo er sich ganz der Chemie widmete und bald Arbeiten von der höchsten Bedeutung in Angriff nahm. Die selbstständige Entwicklung der organischen Chemie und die Reform der Mineralchemie mit Hülfe der dort gewonnenen Fortschritte ist die Losung der neuen Aera, die mit Dumas beginnt. Er hat zuerst die Aufgabe gestellt, aber er hat ihre Lösung nicht vollendet. Tüchtige Genossen ³⁾ haben mit ihm und nach ihm die Hand ans Werk gelegt, und unter ihnen glänzen in erster Reihe Laurent und Gerhardt, die nur zu bald wieder vom Schauplatz abgetreten sind, deren Namen aber in der Geschichte der Wissenschaft unauslöschlich prangen. Aus den vereinten Bemühungen dieser drei Gelehrten ist die neue französische Schule hervorgegangen. Berzelius war ihr Gegner vom ersten Tag an, Dumas lange Zeit hindurch ihr Führer und Vertreter. Noch ist jener denkwürdige Streit unvergessen, in welchem er den grossen Vertheidiger des Dualismus und der elektrochemischen Theorie anzugreifen wagte. Dumas war es, der dem ersten Angriff (??) Stand hielt und die Last des scheinbar hoffnungslosen Kampfes siegreich aufnahm. Mit Recht wird man daher den seinen Berzelius' grossem Namen an die Seite stellen“ ⁴⁾.

Dumas beschäftigte sich im Jahre 1834 mit dem Studium

84 Die „empirische“ Regel der Substitution.

der Producte, welche durch Einwirkung von Chlor auf organische Körper erhalten werden. In einer Abhandlung, die er am 13. Januar 1834 in der Akademie der Wissenschaften las, sprach sich Dumas folgendermaassen aus: Das Chlor hat die merkwürdige Fähigkeit, den Wasserstoff gewisser Körper an sich zu ziehen und ihn Atom für Atom zu ersetzen. Nach Wurtz „ist es kaum möglich, einem neuen Gedanken einen bestimmteren Ausdruck zu geben“. Es ist nur zu bemerken, dass der Gedanke nicht neu war, sondern schon zwei Jahre früher von Liebig und Wöhler ausgesprochen worden ist. In dieser Abhandlung aber hatte Dumas noch eine Einschränkung hinzugefügt; „denn er hatte das seltene Glück und das Verdienst, die Gesetze der Substitution bei der Erforschung eines Falles zu entdecken, in welchem ausnahmsweise diese Gesetze nicht in voller Klarheit zur Wirkung kommen“¹⁾. Denn das aus dem Alkohol, $C_8H_{12}O_2$ ($C = 3$, $H = 0.5$, $O = 8$), entstandene Chloral, $C_8H_2Cl_6O_2$, ist kein Substitutionsproduct desselben, denn dieser enthält vier Aequivalente Wasserstoff mehr, die im Chloral nicht durch Chlor ersetzt sind. Dumas half sich aber aus der Verlegenheit, indem er annahm, dass im Alkohol vier Aequivalente Wasserstoff als Wasser enthalten seien, und dass diese bei der Substitution nicht ersetzt werden. Um nun die „empirische Regel“ der Substitution aufzustellen, bedurfte Dumas nur dreier Hypothesen: erstens nimmt er an, dass der Wasserstoff einer organischen Verbindung Atom für Atom durch Chlor ersetzt werden kann, zweitens, dass der Alkohol vier Atome Wasserstoff enthalte als Wasser, und drittens, dass dieser Wasserstoff nicht ersetzt zu werden brauche! Die „empirische Regel“ der Substitution fasste dann Dumas in folgenden Sätzen zusammen:

1. Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der wasserstoffentziehenden Wirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs u. s. w. ausgesetzt wird, so nimmt er für jedes austretende Wasserstoffatom ein Atom Chlor, Brom oder Jod oder ein Halbatom Sauerstoff auf.

2. Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so findet dieselbe Regel sich unverändert wieder.

3. Wenn der wasserstoffhaltige Körper Wasser enthält, so verliert dieses seinen Wasserstoff ohne dass irgend welche Vertretung stattfindet; wird ihm dann noch weiter Wasserstoff entzogen, so wird diese weitere Menge wie in den ersten beiden Fällen vertreten.

In der That, Wurtz hat Recht: ein seltenes Glück hat Dumas zur Seite gestanden als er durch Vergleichung der Zusammensetzung des Alkohols mit der seines Substitutionsproductes, des Chlorals, das „empirische“ Gesetz der Substitution fand; aber diese Fülle von Glück zeigt andererseits einen bedenklichen Mangel an logischem Verständniss.

In einer späteren Abhandlung versuchte Dumas die „empirische“ Regel mit den drei Hypothesen allgemein zu begründen; er versuchte dies durch Annahme des „chemischen Typen“. Die chemischen Typen sind nach ihm fähig, die „sonderbarsten Transformationen“ zu erleiden, ohne zu zerfallen. Alle Elemente, welche einen chemischen Typen zusammensetzen, können nach und nach verschwinden und durch andere ersetzt werden. Was nennt nun Dumas einen chemischen Typen? Wir erhalten folgende Antwort: Ich bringe die Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten und welche mit denselben chemischen Haupteigenschaften begabt sind, in eine und dieselbe Gattung oder was dasselbe sagen will, ich betrachte sie als demselben chemischen Typen angehörend *). Was sind nun die Haupteigenschaften, welche berechtigten zwei verschiedene Körper ein und demselben Typus einzuverleiben? Dumas giebt folgendes Beispiel: Kocht man Chlor-essigsäure mit Alkali, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Chloroform. Vereinigt man nun Essigsäure und Chloressigsäure zu einem Typen, so ist man genöthigt daraus zu schliessen, dass die Essigsäure mit Alkalien behandelt, in Kohlensäure, und in einen dem Chloroform entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Sumpfgas, zerfalle; eine Folgerung, die durch den Versuch vollständig (?) bestätigt wird.

Dumas führt dann weiter aus, dass die Annahme von Typen eine Reihe von Reactionen vorhersehen lasse, indem alle

Glieder eines Types durch analoge Reactionen analoge Producte ergeben müssen. Dem chemischen Typen reiht dann Dumas noch einen mechanischen Typen an. Zu demselben mechanischen Typen gehören alle diejenigen Körper, welche durch fortschreitende Substitution in einander übergeführt werden können; die Summe der Aequivalente aller Körper, welche demselben mechanischen Typen angehören, bleibt unverändert; so gehören die Essigsäure und der Alkohol ein und demselben mechanischen Typen an.

Wie Dumas die Theorie der Typen aufgefasst wissen will, erläutert er durch folgenden interessanten Vergleich: „Die Theorie der Typen sagt uns: Im Chromalaun sieht die Lavoisier'sche Nomenclatur schwefelsaures Chromoxyd-Kali in der Form von Alaun. Der Alaun ist ein Type; alle Alaune werden in dasselbe Modell geworfen; die Theorie der Typen will hauptsächlich ihre Form ins Gedächtniss rufen Sie handelt hierin wie ein Künstler, der uns beim Anblick von aus derselben Form hervorgegangenen Statuen sagen wird: dies ist die Venus von Milo in Gusseisen, in Blei, in Gyps. Den artistischen Typen hat er vorher im Auge, bevor er an die Materie denkt; er wird sich niemals ausdrücken, dass er uns Gusseisen, Gyps oder Bronze in der Gestalt der Venus von Milo zeigen will.“

Dumas, der, wie dieser Erguss zeigt, eine lebhafte Phantasie hat, sieht nun durch die Substitutionerscheinungen eine vollständige Reform der Chemie bedingt. Die von Lavoisier geschaffene Nomenclatur genügt nicht mehr, um die neuentdeckten Thatsachen auszudrücken, ja sie widerspricht geradezu den Vorstellungen, welche nunmehr geltend zu machen sind.

Lavoisier's Benennungen erinnern stets an die Natur der Elemente, welche eine Verbindung zusammensetzen; die neue Nomenclatur dagegen müsse vorzüglich an die Molecular-Anordnung erinnern; die Natur der Elemente habe nur noch einen secundär zu betonenden Classificationswerth.

In ähnlicher Weise greift Dumas die elektrochemische Theorie an; und es ist nur zu bewundern, dass er dabei so glimpflich verfährt, da doch gerade Berzelius der entschied-

denste Gegner der Substitutionstheorie war, ja sogar im Anfang die Unvorsichtigkeit begangen hatte, die Möglichkeit der Substitution in Abrede zu stellen, ein Umstand, der, wie mir scheint, mehr als jeder andere dazu beigetragen hat, den Substitutionen in den Augen ihrer Vertreter ein ungebührliches Gewicht zu verleihen.

Dumas macht zunächst die ganz richtige Bemerkung, dass das durch Lavoisier eingeführte Princip des Dualismus der elektrochemischen Theorie günstig sei; dass also, könnten wir sagen, die Auffassung Berzelius' sich organisch aus der von Lavoisier gegebenen entwickle. Die unbefangene Geschichtsforschung wird auch hierin stets ein hohes Verdienst Berzelius' erkennen, weil er das Heil der Wissenschaft in einer stetigen, continuirlichen Entwicklung, nicht, wie Dumas und die Mehrzahl der französischen Chemiker, in dem Heraufbeschwören revolutionärer Gegensätze ersah.

Bildet, fragt Dumas, eine chemische Verbindung ein einfaches Gebäude oder ist ihre Construction doppelter Natur? „Nach der Theorie der Typen werden die Formeln vereinigt und geschrieben ohne Rücksicht auf die Spaltung eines jeden Körpers in zwei andere. Nach der elektrochemischen Theorie schreibt man sie in der Art, dass dem Geiste fortwährend diese beiden Hauptabtheilungen des Gebäudes, welche sie vorstellen, vorgeführt werden. Wir ersehen hieraus, wie die Theorie der Typen dahin geführt wurde, sich von der elektrochemischen Theorie zu trennen.“ — „Es ist nicht nöthig,“ meint er, „Herrn Berzelius zu sagen, dass nach den Ansichten der Elektrochemie die Natur der elementaren Theilchen der Körper die Haupteigenschaften der letzteren bedingen muss, während es nach der Substitutionstheorie vorzugsweise die Lagerung dieser Theilchen ist, woraus die Eigenschaften hervorgehen.“ — „Ueberall, wo die Theorie der Substitutionen und der Typen gleichartige Molecüle annimmt, worin einige ihrer Elemente durch andere ersetzt sein können, ohne dass das Gebäude in seiner Form oder in seinem äusseren Verhalten modificirt ist, spaltet die elektrochemische Theorie diese nämlichen Molecüle einzig und allein,

88 Dumas' Typenlehre. Kritik derselben

darf man sagen, um darin zwei sich gegenüberstehende Gruppen zu finden, welche sie dann kraft ihrer wechselseitigen elektrischen Thätigkeit sich verbunden denkt.“ — „Ich erkläre demnach, dass die von mir entdeckten Thatsachen unvereinbar sind mit der elektrochemischen Theorie des Herrn Berzelius, nach welcher der Wasserstoff immer positiv und das Chlor immer negativ sein soll, während wir sie sich ersetzen und dieselbe Rolle spielen sehen. Ich bin aber weit entfernt zu leugnen, dass nicht die chemischen und elektrischen Kräfte die nämlichen sein können, und es ist da, wo es sich einfach um eine eigenthümliche elektrochemische Theorie handelt, nicht der Ort, die Vertheidigung der allgemeinen Rolle der Elektricität bei den chemischen Erscheinungen zu übernehmen.“

Dumas verwirft keineswegs die Ansicht, dass chemische und elektrische Kraft ein und dieselbe Quelle haben, er erkennt also das Princip der Theorie an, aber er verwirft die „Berzelius'sche“ Ansicht, dass das Chlor immer negativ, der Wasserstoff immer positiv sein soll. Wo stellt Berzelius diese Behauptung auf? So geht aus der Berzelius'schen Spannungstafel hervor, dass das Chlor positiv dem Sauerstoff, der Wasserstoff negativ den Metallen gegenübersteht. Es wird sich zeigen, dass wir nur den Begriff Molecül im Sinne der elektrochemischen Theorie zu fassen haben, und die unter Umständen electropositive Natur des Chlors ist klar ersichtlich.

„Wir haben zwei Systeme vorliegen: das eine schreibt der Natur der Elemente die Hauptrolle zu, das andere aber der Anzahl und der Anordnung derselben.“ Mit einer Art Kritik fügt dann Dumas bei: „Aufs Aeusserste getrieben wird, meiner Ansicht nach, ein jedes derselben ad absurdum führen.“ Wir acceptiren dieses Geständniss, so weit es die Dumas'sche Theorie anbetrifft, sehr gern; verwahren uns aber diese Ansicht auch auf die elektrochemische Theorie auszudehnen; eine vernünftige d. i. eine aus dem Wesen der Dinge geschöpfte Theorie führt niemals ad absurdum.

Wenn Dumas voraussetzte, dass das Substitutionsgesetz Ansichten versinnliche, welche unter anderen Chemikern auch

Liebig theile, so hatte er sich hierin getäuscht. Liebig bemerkt dagegen: „Ich bin weit entfernt, die Vorstellungen zu theilen, welche Herr Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitution verbindet; ich glaube, dass sich einfache und zusammengesetzte Körper nach ihren Aequivalenten vertreten, und dass in gewissen sehr beschränkten Fällen die Form und die Constitution der neuen Verbindungen sich nicht ändert.“ Diesen Fällen stehe eine so grosse Anzahl anderer gegenüber, wo sich dies nicht zeige, dass sie eher für Ausnahme einer Regel als für den Ausdruck der Regel gelten könnten. „Wer könnte in der That die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums, KS_3 , für schwefelsaures Kali ansehen, worin der Sauerstoff der Schwefelsäure, SO_3 , und des Kalis vertreten ist durch Schwefel, $\text{SS}_3 + \text{SK}$. Die Ansichten des Herrn Dumas würden bei der geringsten Ausdehnung über specielle Fälle hinaus unabweidbar auf Typen leiten, wo Schwefel mit Schwefel, Chlor mit Chlor in zweierlei Formen einander gegenüber stehen“ 7).

Pelouze hält in seiner Kritik Dumas' namentlich das Widersprechende seiner Aussagen vor, die er zu verschiedenen Zeiten gemacht hat. Auf die Bemerkung Berzelius', dass das so elektronegative Chlor nicht auf dieselbe Art wie der Wasserstoff in ein organisches Radical eingehen könne, habe Dumas 1838 geantwortet, man unterlege ihm hier Ansichten, welche den von ihm gehegten geradezu entgegengesetzt seien. „Wenn man mir die Angabe unterlegt, dass der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, welches ganz dieselbe Rolle spielt, so schreibt man mir eine Meinung zu, gegen die ich feierlich protestire, indem sie mit Allem, was ich je über diesen Gegenstand geschrieben habe, in directem Widerspruch steht.“

Pelouze weist dann weiter nach, dass Dumas, um die Substitutionsgesetze durch die Typentheorie zu erklären, sich in einem *circulus vitiosus* bewegt. Denn verstehe man unter Substitution die Vertretung eines Körpers durch einen anderen, so bleibe hierbei nicht immer der Type unangetastet. Verbinde man aber von vornherein mit dem Wort Substitution die Idee der Erhaltung der Typen, so können die Substitutionserschei-

nungen zur Definition der Typen auf keine Weise beitragen, da sie selbst gerade durch diese Typen definirt sind ⁴⁾.

Die eingehendste und scharfsinnigste Kritik erfuhren jedoch Dumas' Aufstellungen durch Berzelius selbst. Dumas, sagt Berzelius, sucht uns nicht so sehr durch tief durchdachte Ansichten und unverwerfliche Beweise, als durch aus seiner innersten Ueberzeugung fliessende beredte Phrasen zu gewinnen⁵⁾. Berzelius bestreitet, dass die Substitutionstheorie Reactionen vorhersehen lasse, worüber die Aequivalenttheorie nichts bestimmen könne. Dumas stelle die Frage: Was muss vor sich gehen, wenn man den Aether mit Chlor behandelt? Die Aequivalenttheorie wird antworten: Ich weiss es nicht vorher, es sind aber 20 bis 30 Verbindungen möglich, zwischen welchen der Versuch entscheiden muss. Stelle man dieselbe Frage an die Substitutionstheorie, so erhält man sogleich die Antwort: die Aequivalente des Wasserstoffs werden eins nach dem anderen gegen ein Aequivalent Chlor ausgetauscht, indem die Integrität der Typen beibehalten wird.

Berzelius antwortet hierauf: „Wenn es sich um eine genaue Prüfung einer wissenschaftlichen Frage handelt, so ist der geringe Werth leicht darzuthun, welchen eine solche Argumentation besitzt. Fragen wir so die Substitutionstheorie, was vor sich gehen wird, wenn man das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$ ($O = 8$), mit Chlor behandelt? Wenn die Substitutionstheorie nicht die vernünftige Antwort giebt, welche Dumas der sogenannten Aequivalenttheorie in den Mund legt, dass nämlich der Versuch entscheiden muss, so wird sie antworten, der Wasserstoff wird Aequivalent für Aequivalent gegen Chlor ausgetauscht, bis kein Wasserstoff mehr vorhanden ist. Eine Untersuchung zeigt nun, dass der Wasserstoff keineswegs ausgetauscht wird, dass aber ein Atom Indigblau sich ohne Zersetzung mit ein oder zwei Aequivalenten Chlor verbinden kann, um Körper zu bilden, die ganz verschiedene Eigenschaften besitzen, die mit Alkalien Verbindungen eingehen und sich in den neuen Verbindungen gerade so verhalten, als enthielten sie eine der Säuren des Chlors oder des Stickstoffs. Es sind also nur in den Wind gespro-

chene Worte, wenn man uns das Substitutionsgesetz als einen bei organischen Untersuchungen sicheren Führer darstellen will, als die in der Chemie allgemein angenommenen Vorstellungen; die Vorhersehungen dieser neuen Theorie sind, wie alle partiellen Meinungen, wahr für gewisse Fälle und irrig für andere; man kann niemals mit Gewissheit voraussagen, dass die Substitution des Wasserstoffs oder eines anderen Elementes gegen Chlor stattfinden wird, oder ob Verbindungen von anderer Natur auftreten. Dumas verspricht von Seiten der Substitutionstheorie Dinge, die er niemals wird realisiren können.“

Wenn auch das Beispiel, welches Berzelius hier giebt, das nicht vollständig beweist, was es beweisen soll — denn Indigo, $C_{16}H_5NO_2$, wird durch Chlor bei Gegenwart von Wasser zunächst oxydirt und geht in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, über, welches nicht mehr dem „Typen“ angehört und dieses bildet dann durch weitere Einwirkung Chlor- und Bichlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$ und $C_{16}H_3Cl_2NO_4$ —, so hat er doch darin Recht, dass hier eine Reaction vorliegt, welche, wenigstens in ihrer ersten Phase, die Substitutionstheorie nicht vorhersehen konnte. Nach dieser mussten zuerst entstehen $C_{16}H_4ClNO_2$, dann $C_{16}H_3Cl_2NO_2$ u. s. w. Ueberhaupt hätte die Substitutionstheorie eine allgemeine Geltung, läge ihr ein allgemeines Gesetz zu Grunde, so müsste für jede bekannte organische Verbindung das entsprechende Substitutionsproduct des Chlors auffindbar sein; wenn nicht, so ist eben die Typentheorie „wahr für gewisse Fälle, irrig für andere.“

Berzelius tadelt ferner, dass der chemische und der mechanische Type, auf welchen die Theorie ruht, zu unsichere Merkmale besitze. Dumas rechne alle diejenigen Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalte und welche dieselben chemischen Haupteigenschaften besitze, zu demselben chemischen Typen. „Dumas hat aber nicht erklärt, woran man erkennen kann, ob eine und dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe oder auf verschiedene Art mit einander verbunden sind; hierzu hat er gewisse gute Gründe, denn weder er noch irgend ein anderer Chemiker wird die ähnlichen oder verschiedenen Weisen unter sich ver-

gleichen können, in welchen eine und dieselbe Anzahl von Aequivalenten in verschiedenen Verbindungen vereinigt sein können. Da aber diese Frage das Fundament der Definition der chemischen Typen, welche nur willkürlich sein und von zwei verschiedenen Personen auf verschiedene Weise betrachtet werden kann, in sich schliesst, so ruht die ganze Vorstellung von den chemischen Typen auf einer unmöglich auszumittelnden Grundlage.“

Weil Dumas die Formel des Sumpfgases, CH_4 , verdoppelt, also C_2H_8 schreibt, um die „Typentität“ desselben mit Chloroform, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6$, zu erhalten, hält Berzelius ihm vor: „Es ist demnach evident, dass in Betreff der chemischen Typen die Verbindung der Atome unter sich auf eine und dieselbe Weise nur eine willkürliche Annahme ist, die bei verschiedenen Personen verschieden sein kann und dass der positive Punkt nur auf einem numerischen Verhältniss beruht.“

Dieser Vorhalt erscheint heute nicht mehr als stichhaltig, weil allgemein angenommen wird, dass das Chloroform dreifach gechlortes Grubengas, CHCl_3 , sei. Indess hat sich Dumas bei Aufstellung seiner Formeln seiner Theorie zu Liebe grosse Willkürlichkeiten zu Schulden kommen lassen. Berzelius wählt von den aufgestellten folgende aus:

| | |
|------------------------|--|
| Ameisensäure . . . | $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ |
| Methyloxyd . . . | $\text{C}_2\text{O H}_6$ |
| Chloroform . . . | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6$ |
| Kohlenwasserstoff . . | $\text{C}_2\text{H}_2\text{H}_6$ |
| | $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl}_4 \end{Bmatrix}$ |
| Kohlenstoffchlorid . . | $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Cl}_6$ |

„Dies sind,“ sagt Berzelius, „Verbindungen, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten, sechs in jedem Falle (zwei Atome Cl und $\text{H} =$ ein Aequivalent) enthalten. Das erste Glied enthält zwei Atome Kohlenstoff; das zweite Glied besteht nur aus einem Aequivalent, das Wasserstoff, Sauerstoff oder Chlor sein kann, je nachdem das eine oder das andere besser dem vorgesetzten

Zweck sich anpasst. In dem dritten Gliede sind drei Aequivalente, welche unbestimmt Sauerstoff, Wasserstoff oder Chlor sein können. Wenn ein Element zur Vervollständigung des dritten Gliedes nicht hinreicht, so kann dieses ein oder zwei Aequivalente von einem oder dem anderen Elemente enthalten; wir haben davon durch die Formel, welche nicht mit einem Namen versehen ist, ein Beispiel gegeben. Es ist übrigens nicht nothwendig, dass ein Type drei Elemente enthält, er kann ebenso gut aus zwei oder vier zusammengesetzt sein. Die Rollen, welche die Elemente in einer Verbindung spielen, hängen nicht von der Natur dieser Elemente ab, sondern von ihrer Lagerung in der Verbindung. So spielt z. B. in vorstehendem Beispiel der Wasserstoff der Ameisensäure dieselbe Rolle wie der Sauerstoff in dem Methyloxyd und der Wasserstoff des letzteren dieselbe Rolle wie der Sauerstoff der Ameisensäure. Das Methyloxyd ist hiernach nichts anderes als Ameisensäure oder das, was der Sauerstoff in der einen ist, ist der Wasserstoff in dem anderen und umgekehrt. Wenn nun eine Verbindung nur zwei Elemente enthält, so multiplicirt man ihr Atom, bis die Summe der Aequivalente acht beträgt, wie dies bei dem Sumpfgas geschehen ist. In der vierten Formel und in dem Kohlenstoffchlorid der darauf folgenden werden die Atome des einen Elementes getheilt, damit man ein Aequivalent in dem zweiten Gliede und drei in dem dritten Gliede hat. Das Kohlenstoffchlorid ist hiernach Ameisensäure oder Methyloxyd mit Chlor statt des Wasserstoffs und ebenfalls mit Chlor statt des Sauerstoffs; das Sumpfgas ist Ameisensäure oder Methyloxyd, worin der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt ist. Dumas hat aber hier vergessen, die Fähigkeit der Substitutionstheorie in ihrer ganzen Ausdehnung anzugeben; wir haben gesehen, dass alle Elemente einer organischen Substanz, selbst der Kohlenstoff, ausgetauscht werden können; wenn wir nun in $C_2Cl_2Cl_6$ den Kohlenstoff durch Chlor ersetzen, so haben wir $Cl_4Cl_2Cl_6$ oder mit anderen Worten Methyloxydgas, in welchem alle Elemente durch Chlor ersetzt sind. Auf diese Art entstehen die molecularen Typen.“

Berzelius hat damit, wie mir scheint, mit haarscharfer

Logik gezeigt, zu welchen Folgerungen diese Theorie führt: sie führt ad absurdum, was übrigens Dumas selbst voraussah; nur hält er das, wie es scheint, für eine allgemeine Eigenschaft chemischer Theorien.

Berzelius erkennt ferner an, dass Dumas in seinen letzten Veröffentlichungen nicht mehr so heftig den elektrochemischen Ansichten opponirt habe, als früher. „Es ist nun nicht mehr nothwendig ein Gegner der Substitutionstheorie zu sein, um die elektrischen Beziehungen der Elemente zu vertheidigen. Er erkennt sie an. Sie können in dem Moment, wo die Verbindungen entstehen oder sich zersetzen, einigen Einfluss ausüben; sind die Elemente aber einmal verbunden, so weiss Niemand, welchen Antheil jedes Element in dem zusammengesetzten Körper hat. Dumas erklärt, dass er nur meine elektrochemischen Ideen bekämpft.“ Mit feiner Ironie setzt dann Berzelius hinzu: „Ich habe den Irrthum begangen zu vermuthen, dass die Natur der Verbindungen abhängt von der Natur der Elemente; er zeigt dagegen, dass die Natur der Elemente nichts damit zu thun habe und dass der Einfluss der Elemente auf die Eigenschaften der Verbindungen nur von ihrer Lagerung abhängt.“

Man sollte eigentlich glauben, dass solche Einwände, die allerdings vorwiegend logischer Natur sind, die Vertheidigung der Typentheorie und der „empirischen Regeln“ zu einer „misslichen Aufgabe“ gemacht hätten. Es wäre zwar anzuerkennen gewesen, dass in den Substitutionerscheinungen etwas Ungewöhnliches, von dem bis jetzt Bekannten Abweichendes vorliege. Aber deshalb das herrschende System, dessen genialer Schöpfer in so treffender Weise die Unzulänglichkeit der auf ein paar Beobachtungen gegründeten neuen Theorie nachwies, über Bord zu werfen: das war eine vermessene That, für welche sich in der Geschichte der exacten Wissenschaften schwerlich ein Analogon finden dürfte. Nunmehr, könnte man treffend mit Lange sagen, „bemächtigen sich kleinliche Gesichtspunkte des Ganzen der Untersuchung; zur Geringschätzung der Vergangenheit gesellt sich eine philisterhafte Ueberschätzung des gegenwärtigen Zustandes der Wissenschaft, bei welchem die landläufigen Hy-

pothesen als Axiome gefasst werden und blinde Ueberlieferungen als Resultate der Forschung gelten“¹⁰⁾.

Dumas hat zuerst den verwegenen Satz ausgesprochen, dass die Consequenzen einer chemischen Theorie ad absurdum führen müssten. Seit dieser Zeit hat sich in der Chemie die Meinung verbreitet, dass durch logische Deductionen diese Wissenschaft nicht vorwärts schreiten könne; seit dieser Zeit macht man für jede neue Erscheinung eine neue Hypothese, unbekümmert darum, ob man damit die eigenen, oder die „veralteten“ Anschauungen, oder auch die allgemeinen unumstößlichen Gesetze der Wissenschaft verletzt.

Die Natur der Verbindungen hängt ab von der Natur der Elemente. In diesem Satze ist der ganze Sinn der elektrochemischen Theorie ausgesprochen, in diesem liegt ihr Schwerpunkt. Ueber diesen Satz sind wir nicht hinaus; es ist dies ein Satz, der so lange als ein axiomatischer festzuhalten ist, bis man unwiderleglich bewiesen hat, dass Elemente nicht existiren, dass alle sogenannten Elemente Modificationen eines Elementes sind. Dumas sollte am besten wissen, dass dergleichen Speculationen als unstatthaft zu verbannen sind.

Es kann auf die Dauer dem menschlichen Geiste nicht genügen, ein unermessliches Heer von Verbindungen zu erzeugen. Man wird es, früher oder später, aufgeben, eine Reihe von Reactionen an jedem neu entdeckten Körper durchzuprobiren, um damit wieder einen neuen Körper zu entdecken. Allerdings speculirt man dabei immer im Sinne gewisser Theorien. Aber wie geartet sind diese? Diese Theorien haben allen Grund, die Frage zu vermeiden: Warum erhält man nun durch diese Reaction den gewünschten Körper nicht, den die Theorie voraussehen und dessen Entstehung sich so glatt, so elegant auf dem Papier darstellen lässt? Wenn die Entdeckung einer neuen Verbindung nicht die aufgewandte Mühe lohnt, so wirft man eben den Versuch zu der Unzahl der verlorenen. Und doch wären gerade diese verlorenen Versuche die kostbarsten in der Hand des gewissenhaften und philosophisch gebildeten Forschers: sie befähigen ihn, rückwärts einen Schluss auf die

96 Mohr über den gegenwärtigen Zustand der Chemie.

Brauchbarkeit der Theorie zu ziehen, von welcher aus dieselben unternommen wurden.

Friedrich Mohr, dieser geistvolle und ideenreiche Chemiker, hat den wunden Punkt der heutigen Chemie in folgenden Worten treffend dargelegt: „Die Masse des Materials in der organischen Chemie hat auf eine schreckenerregende Weise dadurch zugenommen, dass man gewisse Verfahrensarten auf sehr viele organische Stoffe anwenden kann. Durch Einleiten von Chlor oder Erwärmen mit Brom erhält man gechlorte und gebromte Körper. Durch Behandlung dieser mit Zink oder Natrium sucht man das Chlor wieder zu entfernen und erhält den ursprünglichen oder einen neuen Körper. An die Stelle von Chlor kann man durch ein gleichartiges Verfahren Schwefel, Selen, Tellur, Cyan bringen; wieder durch ein Verfahren kann man an die Stelle des Chlors mehr oder weniger basische Metalle bringen; durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren verbinden sich Stoffe, die unter gewöhnlichen Verhältnissen indifferent gegen einander sind; durch Oxydiren mit Salpetersäure erhält man neue Säuren. Durch ähnliche Verfahrensarten wird das grosse Heer der Derivate immer nur vergrössert. Wenn einmal ein solches Verfahren bekannt ist, so ist nichts damit gewonnen, wenn man es auf jeden Körper anwendet, den man in die Hand bekommt. Es ist eine ganz gleichgültige Sache, ob dieser oder jener Körper ein oder zwei Atome Chlor aufnimmt. Man sollte zuletzt einsehen, dass man mit den Derivaten auf dem gepflasterten Wege der Wissenschaft keinen Nutzen schafft, und dass dieselben sehr bald wieder von den neuen darüber gelagerten Derivaten bedeckt und vergessen gemacht werden. Nimmt man noch die Unsicherheit der Formeln hinzu, über die Kroenig ein betrübendes Bild aufgestellt hat, so verliert der Werth dieser Errungenschaften sowohl an Interesse als an Vertrauen“ ¹¹⁾).

Ein Grundfehler der durch Dumas eingeleiteten Richtung ist ferner der Mangel jeder geschichtlichen Auffassung ¹²⁾. Allerdings versichert uns Dumas: „Der Einfluss der Natur der Moleküle ist von Lavoisier so gut definirt, der ihres Gewichtes

von Berzelius durch seine unsterblichen Arbeiten charakterisirt werden. Man kann sagen, dass die Entdeckungen von Mitscherlich sich auf den Einfluss ihrer Form beziehen, und die Zukunft wird lehren, ob die gegenwärtigen Arbeiten der französischen Chemiker bestimmt sind, uns den Schlüssel über die Rolle in die Hand zu geben, welche ihrer Lagerung angehört¹³⁾.

Das hört sich sehr gut an; aber beim Lichte betrachtet sind dies Phrasen, „in den Wind gesprochene Worte.“ Der moderne Chemiker mag sich blähen in dem Gedanken, dass der Einfluss der Natur der Molecüle, so wie der ihres Gewichtes und ihrer Form bereits definirt worden ist, und dass man nun nichts weiter zu thun habe, als den Einfluss ihrer Lagerung nachzuweisen; es ist dies eine Behauptung, die vollständig im Sinne seiner Bestrebungen liegt und diese gewissermaassen rechtfertigt. In der That aber wissen wir nichts, gar nichts über den Einfluss des Gewichtes der Molecüle, Berzelius wenigstens hat hierüber gar nichts geäußert; überhaupt wurde in der ganzen damaligen Zeit diese Frage kaum berührt. Ferner wissen wir gar nichts über den Einfluss der Form der Molecüle; denn wir haben ja nicht einmal einen Begriff von ihrer Form. Wie kann man also von dem Einfluss ihrer Form sprechen? Von welchem Einfluss nun die Natur der Molecüle ist: das ist eben heute noch die brennende Frage. Dumas und seine Nachfolger haben bekanntlich diese dahin beantwortet, dass der Einfluss der Natur der Molecüle von nur untergeordnetem Werthe sei und dass auf die Stellung alles ankomme. Damit ist aber die Frage nicht gelöst worden; wohl aber wurde ihre Lösung durch diese ungeheuerliche Behauptung zurückgedrängt und verzögert.

Welchen Einfluss die Stellung der Molecüle ausübe, das kann offenbar erst dann ermittelt werden, wenn der Einfluss ihrer Natur erschöpfend bestimmt ist. Der Beantwortung der ersteren Frage muss also naturgemäss die der letzteren vorhergehen. Jedes Element ist durch bestimmte, unveräusserliche Eigenschaften charakterisirt, mittelst deren eben der Chemiker es erkennt und unterscheidet. Es ist nun widersinnig anzuneh-

98 Gewicht, Form und Stellung der Molecüle.

men, dass diese Eigenschaften in der Verbindung verloren gegangen sein sollen, nachdem man das Element auf Grund dieser Eigenschaften jeden Augenblick wieder aus seinen Verbindungen abscheiden kann. Es ergiebt sich daraus mit logischer Nothwendigkeit, dass ein Element in seinen Verbindungen nur kraft seiner Natur existiren und sich erhalten kann. Wäre dies nicht der Fall, so müsste mit dem Eingehen einer Verbindung auch der Untergang eines Elementes verknüpft sein.

Die Frage nach dem Einfluss der Natur der Atome, so wie wir sie auf Grund des Begriffes Element zu fassen haben, und die Frage nach dem Einfluss der Lagerung in einer Verbindung, so wie sie Dumas auffasst, stehen gänzlich unvermittelt und gegensätzlich neben einander. Lavoisier, eigentlich nur der Monograph des Sauerstoffs, soll bereits die Natur der Atome bestimmt haben, und Dumas behauptet hintennach: diese käme gar nicht in Betracht, die Lagerung, die Stellung bedinge Alles; das sind greifbare Widersprüche. Uebrigens wurde die Wissenschaft keineswegs durch Lavoisier's Arbeiten über den Einfluss der Natur der Atome aufgeklärt; das hat erst Berzelius angebahnt, und gerade hierin sind wir noch nicht über ihn hinausgekommen.

Dumas ist unfähig, die bewegende Idee in der Entwicklung der Wissenschaft zu erfassen; er ist nicht beseelt von dem Gedanken, dass die Kräfte eines Individuums zur Lösung der ungeheuren Aufgabe verschwindend klein sind und dass nur durch Vereinigung Vieler, die nichts verbindet, als die interesselose Hingabe, diese erreicht werden kann. Dumas verwechselt, wie es scheint, die wissenschaftliche Arbeit mit dem ordinären Kampfe um das Dasein, von welchem eben jene befreien und erlösen soll.

Wo die von ihm aufgestellte Substitutionstheorie in Frage kommt, sieht Dumas in allen Thatsachen, selbst in den widersprechendsten, nur eine Bestätigung, wenn es sich darum handelt, diese zu vertheidigen, so hört Dumas auf, Denker und selbst Chemiker zu sein, er macht dann bei Interpretation der Thatsachen die wunderlichsten Fehler, die er selbst einem

Schüler in einem anderen Falle derb gerügt hätte. Dumas, der Experimentator, und Dumas, der philosophische Denker, sind zwei grundverschiedene Charaktere; die Spaltung, welche Dumas in der Chemie hervorbrachte, ging durch sein eigenes Wesen. Wenn uns die Versuche und die Hilfsmittel, mit welchen Dumas die Chemie bereicherte, Bewunderung einflössen, so erfüllt uns nicht selten die Art der Deutung mit Mitleiden: Der Denker ist dem Arbeiter nicht gewachsen. Der Grund dieses Missverhältnisses scheint mir folgender zu sein: Dumas hat sehr früh erkannt, dass die Entdeckung einer neuen Verbindung, einer neuen Methode oder die Einführung eines neuen Hilfsmittels viel mehr geeignet ist, Anerkennung, ja Ruhm einzutragen, als die stille, geräuschlose, uneigennützigte Arbeit des Denkens, die ja ohnedies nur der kleinere Theil zu schätzen vermag. Da nun Dumas nicht allein im Dienste der Wissenschaft stand, sondern auch im Banne egoistischer Motive lag, so verkümmerten in ihm die edleren Kräfte des Geistes: die technischen Fähigkeiten vervollkommneten sich auf Kosten der intellectuellen.

Dumas macht deshalb auch die technische Fertigkeit zur Hauptsache, er thut dies, weil sie an ihm die Hauptsache ist.

„Was ein Wesen zu dem macht, was es ist,“ sagt L. Feuerbach, „das ist eben sein Talent, sein Reichthum, sein Schmuck. Wie wäre es möglich, sein Sein als Nichtsein, seinen Reichthum als Mangel, sein Talent als Unvermögen wahrzunehmen? Hätten die Pflanzen Augen, Geschmack und Urtheilskraft — jede Pflanze würde ihre Blume für die schönste erklären; denn ihr Verstand, ihr Geschmack würde nicht weiter reichen, als ihre producirende Wesenskraft. Was die producirende Wesenskraft als das Höchste hervorbrächte, das müsste auch ihr Geschmack, ihre Urtheilskraft als das Höchste bekräftigen, anerkennen. Was das Wesen bejaht, kann der Verstand, der Geschmack, das Urtheil nicht verneinen; sonst wäre der Verstand, die Urtheilskraft nicht mehr der Verstand, die Urtheilskraft dieses bestimmten, sondern irgend eines anderen Wesens. Das Maass des Wesens ist auch das Maass des Verstandes“¹⁴⁾.

100 Dumas' wissenschaftlicher Charakter.

Selbst in einer Theorie erkennt Dumas nur die Darlegung oder die Zusammenfassung technischer Fertigkeiten. So sagt er z. B. über die elektrochemische Theorie Ampère's Folgendes: „Des Herrn Ampère's Hypothese ist, so sinnreich sie ist, durchaus unzulässig. Dies ist das Loos — ein Umstand, der wohl zu beachten ist — aller Verwandtschaftstheorien und Systeme molecularer Gruppierungsarten, welche von Physikern aufgestellt werden. Auch wenn sie selbst, wie Herr Ampère, genaue Kenntnisse von den Erscheinungen und Gesetzen der Chemie haben, macht sich dennoch der Mangel an praktischer Fertigkeit stets bei ihnen bemerklich“ ¹⁵⁾.

Ich glaube nicht, dass eine solche Ansicht über den Werth oder Unwerth einer Theorie jemals ausgesprochen worden ist; für Dumas ist sie im hohen Grade bezeichnend. Nicht in der Mangelhaftigkeit ihrer Voraussetzungen, also ihrer philosophischen Basis, sieht Dumas den Grund der Unzulänglichkeit der Ampère'schen Theorie: es ist dies ein Punkt, den zu entscheiden er sich nicht berechtigt fühlt; nein! er findet ihn in dem Mangel der technischen Fertigkeiten des Aufstellers. Ihm ist die Chemie keine Wissenschaft, sondern mehr eine Fingerfertigkeit.

Dumas ist nun der Abgott der französischen Chemiker. Warum? Weil eben Dumas die praktische Fertigkeit so sehr rühmt und diese in ihnen zur Virtuosität entwickelt ist.

Umgekehrt erfährt Berzelius von ihnen nur die halbe Schätzung: nur insoweit er Praktiker ist. So sagt z. B. Wurtz von Berzelius: „Trotz der grossen Zahl und Bedeutung seiner Entdeckungen hatte er seine Erfolge mehr der Ausdauer als dem Genie zu danken. Mit Bewunderung erfüllt bei seinen Arbeiten mehr die Genauigkeit der Beobachtungen und die logische Strenge seiner Deductionen als der Glanz und die Tiefe der Ideen“ ¹⁶⁾.

Der ausdauernde Berzelius ist es, der Herrn Wurtz imponirt, nicht der Glanz und die Tiefe seiner Ideen. Glanz der Ideen! ich verstehe dieses Wort nicht; aber so viel ist gewiss,

dass die Wahrheit niemals in einem glänzenden Gewande erschienen ist, dass sie stets die prunkende Phrase verschmätzt hat. „Denn wo die Phrase sich zeigt, verhüllt die Wahrheit schweigend ihr Haupt und entfernt sich“¹⁷⁾.

Nicht die Tiefe der Ideen? Wir müssen das Wurtz nachsehen: das Maass des Wesens ist das Maass des Verstandes. In der That sind die Ideen Berzelius' so tief, dass wir heute noch nicht, trotz aller gegentheiligen Versicherung, über sie hinweggekommen sind, so tief, dass sie eben nicht die Ansicht eines Mannes, sondern die einer ganzen Epoche repräsentiren, deren Dauer heute noch nicht abgelaufen ist.

Gerade in Berzelius steht der Philosoph über dem Arbeiter, jener ist das bewegende Princip, jener leitet, vergleicht, ordnet, deutet, dieser ist nur das dienstwillige, unermüdliche Werkzeug. Der Philosoph ersieht in der Vielheit der Erscheinung die Einheit, das gemeinsame Band, während ein Arbeiter, wie Dumas, jedem neuen Eindrücke erliegt: daher die logische Consequenz Berzelius', daher die laxen, zerfahrenen Auffassung Dumas'.

Ich bin der Ansicht, dass Dumas' Theorie durch Berzelius logisch und sachlich widerlegt worden ist. Indess habe ich oben einige Behauptungen aufgestellt, die nicht vollständig durch das Mitgetheilte begründet erscheinen möchten; ferner ist trotz dieser Kritik und trotz einer fast vierzigjährigen Zeitdauer, welche inzwischen verflossen ist, die Bewunderung Dumas' noch immer nicht auf ihr berechtigtes Maass zurückgeführt. Dies sind die Gründe, welche mich veranlassen, diese Theorie einer nochmaligen Kritik zu unterwerfen und auf einige grobe Fehler und Willkürlichkeiten darin aufmerksam zu machen, welche meines Wissens eine Beleuchtung noch nicht gefunden haben, welche aber die nothwendige Folge solcher verfrühten und einseitigen Aufstellungen sind. Schritt für Schritt werde ich die Dumas'schen Aufstellungen verfolgen, so wie er sie in seinem Handbuch der angewandten Chemie niedergelegt hat¹⁸⁾.

102 Kritik des Gesetzes der Substitutionen.

„Theorie der Substitutionen. Als ich die Wirkung des Chlors auf verschiedene Körper genau untersuchte, wurde ich veranlasst, folgende Regeln aufzustellen:

1. „Wenn einem wasserstoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff etc. der Wasserstoff entzogen wird, so nimmt er für jedes Wasserstoffatom, welches er abgibt, ein Atom Chlor, Brom und Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2. „Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modification.

3. „Enthält der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff ohne dass derselbe durch einen anderen Körper wieder ersetzt würde; entzieht man ihm jetzt noch mehr Wasserstoff, so wird dieser, genau wie erwähnt, ersetzt.

„Seitdem ich zur Aufstellung dieser Regeln mich veranlasst sehe, habe ich versucht, sie auf alle mir bekannten Erscheinungen anzuwenden und habe auch wirklich noch keine Thatsache gefunden, mit welcher sie nicht im Einklange ständen. Ich werde einige Beispiele davon anführen:

1. „Es ist bekannt, dass die Sauerkleesäure unter Einfluss der Salpetersäure sich gänzlich in Kohlensäure verwandelt. Aus der Formel $C_4O_3H_2O$, welche der Oxalsäure angehört, ersieht man, dass die beiden Atome Wasserstoff, welche dem Wasser angehören, der Oxalsäure entzogen werden, ohne dass sie wieder ersetzt würden, und es bleibt dann C_4O_4 oder Kohlensäure. Wenn der Oxalsäure die von Dulong angenommene Formel, $C_4O_4H_2$, zukäme, so würde meine Regel nicht mehr darauf anwendbar sein und es müsste sich dann die Verbindung C_4O_5 bilden.“

Es ist für unseren Zweck ganz gleichgültig, welche Formel der Oxalsäure eigentlich zukommt; es handelt sich hier bloss darum, zu zeigen, von welchem Geiste Dumas geleitet wird, wenn er eine Formel aufstellt. In seiner Argumentation sind hier zwei schwere Fehler, von denen der eine vorwiegend logischer, der andere vorwiegend chemischer Natur ist. Dumas fasst das Wasser hier offenbar als Krystallwasser und nicht als

Constitutionswasser auf; denn in letzterem Falle hätte er die Dulong'sche Formel anerkennen müssen, da er selbst ein Vertreter der Wasserstoffsäuretheorie war. Sofort aber vergisst Dumas den Unterschied, welcher zwischen Krystallwasser und Constitutionswasser zu machen ist; er vergisst, dass durch Herausnahme des Krystallwassers nur ein Zerfall der äusseren Gestalt herbeigeführt werden kann, nicht aber ein Zerfall des Molecüles; dieser kann erst dann eintreten, wenn das Constitutionswasser angegriffen oder herausgenommen wird. Diese Verschiedenheit des Verhaltens von Krystallwasser und Constitutionswasser bildete eben damals und bildet heute noch die Kriterien derselben; man wäre überhaupt nicht darauf gekommen, einen Unterschied zu machen, wenn man dies nicht beobachtet hätte. Indess kann man Dumas einen solchen logischen Fehler nicht allzu hoch anrechnen.

Der zweite Fehler ist chemischer Natur; er wiegt deshalb schwerer, weil Dumas hauptsächlich Chemiker in der gewöhnlichen Bedeutung des Wortes ist. Nach Dumas ist der Wasserstoff an den Sauerstoff direct gebunden; durch die Einwirkung der Salpetersäure wird nun nach ihm der Wasserstoff entfernt, diese aber kann nur oxydirend wirken: sie tritt Sauerstoff ab, welcher sich mit dem Wasserstoff wieder nur zu Wasser verbinden kann. Dumas kommt damit zu einer absolut unmöglichen Reaction: er stellt sich vor, dass die Salpetersäure, so zu sagen, den Wasserstoff des Wassers oxydire, in ein niedrigeres Stickstoffoxyd übergehe und sich dabei doch nur Wasser bilde. Welche Vorstellungen muss Dumas von chemischen Reactionen, von chemischer Arbeit gehabt haben, um zu solchen Absurditäten zu gelangen. Wäre Dumas vorurtheilsfrei gewesen, wäre nicht schon seine Substitutionstheorie in ihm zu einem Dogma verknöchert, so hätte er gerade zu dem umgekehrten Schluss kommen müssen: er hätte einsehen müssen, dass die Formel Dulong's eine unendlich höhere Berechtigung habe. Es ist zwar nicht zu bezweifeln, dass Dumas seinen Fehler wohl eingesehen haben würde, wenn man ihm seinen Ideengang in seiner Nacktheit aufgezeigt hätte; aber das Resultat bleibt

104 Kritik des Gesetzes der Substitutionen.

Das Gesetz, dass der Mensch eine Feist auf die unmöglichsten Dinge erfüllt, wenn ihm eine Meinung zur Gewohnheit geworden ist, kann in der Chemie nutzen die praktischen Fertigkeiten nicht, wenn es in dem bürgerlichen Verständniss fehlt.

Ein Buchmacher unterzeichnet Comens hatte den Vortrag bei der Assemblée d'Académie erklärt: Unter dem Einfluss des Sonnenlichtes versetzt sich das Wasser, mit welchem die Leinwand benetzt wird, in Wasserstoff und Sauerstoff, welcher ersterer aus ihm entwickelt, sich mit den Elementen des farbenden Pigmentes verbindet. Daraus, dass diese Behauptung zu besichte kam, nahm Anlass, seine Zuhörer vor den Complicationen dieses Autors zu warnen, indem er noch bemerkte, dass ein Kandidat, der eine solche absurde Erklärung geben würde, bei ihm keinen das Examen feie. Die Erklärung, welche Dumas von der Überführung der Oxalsäure in Kohlensäure durch Einwirkung der Superoxydsäure giebt, ist genau von demselben Kaliber. Man sieht, es hat seine Vortheile, wenn man ein Professor der Pariser Universität ist.

Wie Ihr die Klingt es, wenn Dumas die Dulong'sche Formel verwirft, weil seine Regel darauf nicht passt. In solchen Händen sind Formeln, Regeln, theures Wachs, mit welchen man Alles beweist und Alles bestreitet.

Dumas scheint vergessen zu haben, was ihm de la Rive einst schrieb. Dieser Brief, den Dumas naiver Weise selbst veröffentlicht, zeigt recht klar, was ein vorurtheilsfreier Mann, ein Vertreter einer viel höher entwickelten Wissenschaft, von der Substitutionstheorie und von den Beweisen mittelst chemischer Formeln hielt.

De la Rive schreibt: Ich habe Ihre Untersuchungen über die Substitutionen mit grossem Interesse gelesen. Sie haben mich um so mehr interessirt, als ich seit mehr als einem Jahre mit einer ziemlich grossen Arbeit über die elektrochemischen Theorien beschäftigt bin. Ich gestehe, ich wage es nicht, so weit zu gehen, wie Sie, und ohne an die Theorie von Berzelius zu glauben, so wie er sie ausgesprochen hat, kann ich mich nicht enthalten, zu glauben, dass etwas Gegründetes in der sich auf

die chemischen Kräfte der Körper beziehenden Tafel liegt. Ich kann kaum annehmen, dass der Wasserstoff genau die Rolle des Chlors spielen kann. Erlauben Sie mir zu fragen, ob die Chemiker nicht etwas leicht zu Werke gehen, wenn sie ihre Symbole in jeder Art gruppieren? Es liegt in diesen leicht vorgenommenen Veränderungen etwas, was uns anderen Naturforschern nicht vollkommen Genüge leistet und was etwas zu willfährig nach allen Verbindungen sich zu richten scheint. Liegt nicht etwas Arbiträres in der Art, wie die Chemiker diese Wahlen vornehmen? Sie gruppieren, um die elektrochemischen Theorien anzugreifen, ihre Formeln auf eine gewisse Weise, sogleich gruppirt sie Herr Berzelius, um diese Theorie zu vertheidigen, auf eine andere Art: wo ist das Naturgesetz? ¹⁹⁾

Gewiss, scharfsinniger de la Rive, diese Formeln sind etwas sehr Willkürliches, wenn sie nicht aus einer alles umfassenden Grundlage hervorgegangen sind.

2. „Die Ameisensäure verwandelt sich unter Einwirkung des Quecksilber- und Silberoxyds in Kohlensäure und die $C_4 H_2 O_3$ zeigt, indem sie H_2 verliert, dafür O aufnehmen muss, wodurch auch $C_4 O_4$ oder Kohlensäure bleibt.“ Hier nun wird der mit dem Kohlenstoff verbundene Wasserstoff oxydirt, die Oxydation erstreckt sich nur auf die „wasserfreie“ Säure, während das Wasser, wie billig, nicht oxydirt wird. Es geschieht dies aber offenbar nur aus dem Grunde, weil sonst die „empirische Regel“ nicht klappen würde.“

3. „Der Alkohol verwandelt sich unter dem oxydirenden Einfluss der Luft in Essigsäure. Die Chlorsäure wirkt, indem sie denselben oxydirt, auf gleiche Weise. Nimmt man nun an, dass der Alkohol $C_8 H_8, H_4 O_2$ enthält, so muss der Sauerstoff vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff einwirken, und wenn er diesem H_4 entzieht, so werden sie durch O_2 ersetzt. Es entsteht dann $C_8 H_8 O_4$ oder wasserhaltige Essigsäure, welche man durch $C_8 H_6 O_3 + H_2 O$ ausdrückt. Nimmt man nun an, dass das erzeugte Wasser sich mit der Säure selbst wieder vereinigt, so würde man $C_8 H_6 O_3 H_6 O_3$ haben, welches die Essigsäure im Maximum der Dichtigkeit gäbe.“

106 Kritik des Gesetzes der Substitutionen.

Hier wird nun der Aetherintheorie und der empirischen Regel zu Liebe die ganz unbegründete Voraussetzung gemacht, dass der Alkohol aus dem Kohlenwasserstoff, C_8H_8 , und aus zwei Moleculen Wasser bestehe. Die Oxydation selbst vollziehe sich an dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs, was eine richtige Vorstellung einschliesst. Willkürlich 'erscheint aber Dumas darin wieder, dass er, ohne einen Grund anzugeben, das eine Molecul Wasser des Alkohols gleichsam in das Radical der Säure eintreten lässt, während das andere als basisches Wasser bestehen bleibt. Ein innerer Grund ist nicht ersichtlich und das Zwingende bleibt nur die empirische Regel. Nebenbei prognosticirt das Entdeckergenie ein neues Essigsäurehydrat mit drei Moleculen Wasser. Hätte Wurtz sich nur bemüht diese Verbindung zu entdecken, so hätte sich jedenfalls seine Beurtheilung Dumas' weniger panegyrisch gestaltet und er wäre der Wahrheit näher gekommen. Es scheint mir aber, dass gerade solche Ideen das enthalten, was Wurtz „glänzend“ und „tief“ nennt; der Mangel der Strenge der logischen Deduction macht sich aber darin unangenehm fühlbar.

4. „Wird der Alkohol mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure behandelt, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Entzieht man nun der Verbindung C_8H_8, H_4O_2 durch diese kräftige Oxydation H_8 gänzlich, so sind O_4 erforderlich, um ihn zu ersetzen. Man hat sonach wirklich $C_8H_4O_6$ oder zwei Atome wasserfreie Ameisensäure.“ Hier erfolgt die Oxydation wieder unter den normalen Voraussetzungen, welche unter drei gemacht wurden. Nur schlüpft auf eine nicht näher bezeichnete Weise das Wasser des Alkohols in die Ameisensäure hinein und dieselbe verwandelt sich auf einmal in eine wasserfreie.

5. „Das Oel der holländischen Chemiker (Chlorkohlenwasserstoff), $C_8H_8Cl_4$, zersetzt sich im Sonnenlichte unter Einwirkung von Chlor und verliert seinen ganzen Wasserstoffgehalt. Dagegen nimmt es Cl_3 auf und bildet den Chlorkohlenstoff, C_8Cl_4 , welchen Faraday auf diese Weise erhalten hat.

(Soll wohl heissen $C_8Cl_{12} = C_4Cl_6$?)

6. „Die Blausäure verliert unter Einwirkung von Chlor

ihren Wasserstoff gänzlich und die Formel CyH verwandelt sich in $CyCl$, welche Umwandlung, wie bekannt, bei der Bildung des Chlorcyans und ähnlicher Körper stattfindet.

7. „Das ätherische Bittermandelöl, $C_{28}H_{10}O + H_2$, verliert H_2 , wenn es der Luft ausgesetzt wird, und nimmt dagegen O auf, und verwandelt sich so in Benzoëssäure, $C_{28}H_{10}O_3$. Wird das nämliche Oel mit Chlor zusammengebracht, so muss es $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$ geben, was ganz mit den bekannten Thatsachen übereinstimmt.

8. „Das ätherische Oel des Zimmtes, $C_{36}H_{18}O_2$, verwandelt sich an der Luft oder durch Einwirkung des Sauerstoffs in eine Säure (Cinnamsäure), $C_{36}H_{16}O_3$. Es verliert also H_2 und nimmt dafür genau O auf, wie es die Theorie voraus bestimmte. Mit Chlor giebt sie eine krystallisirte Verbindung, welche $C_{36}H_8Cl_8O_2$ enthält, und daher gegen die abgegebene H_2 wieder Cl_2 aufgenommen hat, welches mit den hier aufgestellten Regeln ganz übereinstimmt.“

Die unter 5., 6., 7. und 8. angeführten Thatsachen sind richtig, aber die Thatsache 5. wurde von Faraday, die unter 6. von Gay-Lussac, die unter 7. von Wöhler und Liebig, und nur die unter 8. von Dumas und Peligot festgestellt. Aber keiner von jenen Forschern, von denen vielleicht jeder Dumas an Geist und Scharfsinn übertraf, mindestens aber ihm gleichkam, wurde dadurch zur Aufstellung einer Substitutionstheorie veranlasst.

9. „Da der Zucker unserer Aethertheorie gemäss so zusammengesetzt ist, dass man ihn als Kohlenäther betrachten kann, so würde seine Mischung durch C_4O_4, H_8C_3, H_2O ausgedrückt werden. Nun ist aber bekannt, dass die Salpetersäure ihn in Sauerkleesäure verwandelt, wobei dann H_8 durch O_4 ersetzt werden, und H_2 ganz verschwinden, wodurch Sauerkleesäure entstehen muss. Man hat dann $C_{12}O_9$ oder drei Atome Oxalsäure.“

„Die Zusammensetzung des Zuckers würde sich nicht auf diese Weise erklären lassen, wenn man mit Berzelius annehmen wollte, dass er aus $C_{26}H_{21}O_{10}$ zusammengesetzt sei. Eben

108 Kritik des Gesetzes der Substitutionen.

so wenig wäre diese Erklärung auf ihn anwendbar, wenn man ihn wasserfrei annähme.“

Hier combinirt Dumas die unter 1. aufgestellte und kritisirte Vorstellung von der Substitution des Wasserstoffs mit der richtigen und beweist durch diesen tiefsinnigen und glänzenden Einfall einerseits die Richtigkeit der empirischen Regel, andererseits die Richtigkeit seiner Vorstellung von der Zusammensetzung des Zuckers. Nur ist zu bemerken, dass seine Vorstellung davon noch unklarer, noch verschwommener als unter 1. ausgedrückt ist: er lässt nämlich den Wasserstoff mit zwei Atomen verschwinden. Wahrscheinlich ist in Dumas nach und nach die Ahnung aufgedämmert, dass es doch seine Schwierigkeiten haben dürfte, den Wasserstoff vom Sauerstoff wegzuoxydiren; deshalb lässt er ihn verschwinden!

10. „Wenn dem Alkohol die Formel C_4H_8, H_4O_2 zukommt, so kann man ihm durch Chlor H_4 , entziehen, ohne dass diese ersetzt würden, so dass derselbe in Essigäther, $C_4H_8O_2$, verwandelt wird, was auch wirklich stattfindet. Jedes freigewordene Wasserstoffatom kann dann durch ein Atom Chlor ersetzt werden, und es wird nun, abgesehen von den intermediären Verbindungen, Chloral, $C_2H_2O_2Cl_2$, erzeugt, worauf demnach die oben erwähnte Regel sich genau anwenden lässt. Die Analyse dieses Körpers gerade hat zu der Aufstellung derselben geführt.“

Die Ueberführung des Alkohols in Essigäther mittelst Chlor existirt nur in der Einbildung des Herrn Dumas; es ist meines Wissens keine Thatsache bekannt, welche darauf hinwiese. Aus allgemeinen Gründen ist anzunehmen, dass eine solche Bildung überhaupt unmöglich ist. Das Uebrige lässt sich dann allerdings nach Regel 1 deuten.

11. „Der Brenzessiggeist wird durch die Zersetzung der wasserfreien Essigsäure erzeugt. Er bildet sich, wenn man ein essigsaures Salz destillirt, wobei folgende Reaction stattfindet:



„Die Essigsäure verwandelt sich demnach in Essiggeist und Kohlensäure. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, dass der Brenzessiggeist, seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach

zu urtheilen, kein Wasser enthält. Behandelt man ihn mit Chlor, so verliert er H_2 und nimmt Cl_2 auf, indem er die Verbindung $C_6H_4Cl_2O$ bildet.

Die Ueberführung des Acetons in Bichloraceton ist die zweite von Dumas entdeckte Thatsache, welche, äusserlich wenigstens, die Aufstellung der Substitutionstheorie rechtfertigen könnte; die Thatsachen 5., 6. und 7. sind von anderen Forschern festgestellt worden, von denen aber jeder zu viel wissenschaftlichen Tact und Scharfblick hatte, um daraus eine Substitutionstheorie ableiten zu können. Die Deutung der übrigen Thatsachen nach dieser Theorie beruhen, wie nachgewiesen wurde, auf falschen und mitunter höchst willkürlichen Voraussetzungen.

Wie Dumas trotzdem dazu kam, eine so bedeutende Rolle in der Chemie zu spielen, das ist eines von den Geheimnissen der französischen Chemie. Ich habe versucht, dasselbe psychologisch nach Zöllner, abstract philosophisch nach Feuerbach zu erklären. Dumas, das muss anerkannt werden, verstand wenigstens äusserlich sich das Ansehen eines philosophischen Forschers zu geben. So fährt er, anschliessend an das Vorhergehende, fort:

„Wenn diese Thatsachen zusammengenommen die weiter oben aufgestellten Regeln genügend rechtfertigen, so ist es auch klar, dass der Alkohol die Formel C_2H_5, H_4O_2 hat und dann würde auch die ganze Aethertheorie bewiesen sein.

„Wollte man im Gegentheil die Theorie der Substitutionen ganz unbeachtet lassen, und die Uebereinstimmung der Thatsachen mit dieser Theorie als ein Spiel des Zufalls ansehen, so bietet diese Betrachtungsweise dennoch eine nützliche Lehre dar. Hätte man nämlich hier die Aethertheorie nicht als festen Angelpunkt genommen, so würde das Studium dieser zusammengesetzten Körper, welche der Theorie der Substitutionen zur Grundlage dienten, sehr schwierig gewesen sein.

„Die Theorien haben also den Vorthail, dass sie zur genauen Prüfung aller Thatsachen nöthigen, welche damit im Widerspruche stehen, wodurch dann


110 Kritik des Gesetzes der Substitutionen.

endlich dargethan wird, dass diese Thatsachen entweder nicht richtig aufgefasst worden, oder dass die Theorie selbst modificirt werden muss. In einer Wissenschaft ohne Theorie, wie dies in letzter Zeit die organische Chemie gewesen ist, können sich unrichtige Thatsachen beliebig aufhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie suchen und entdecken lehrt.“

Es sind dies gewiss goldene Worte; aber leider stehen diese bei Dumas nur auf dem Papier, sie sind nicht in Fleisch und Blut übergegangen; Dumas kennt sie nur in abstracto, bewährt sie nicht in concreto. Wenn Dumas den Zufall verwirft, so muss ich, obwohl kein Freund des Zufalls, erklären, dass ich diesen doch einer Dumas'schen Theorie vorziehen würde; denn letzterer hat wenigstens Priestley zu unsterblichen, ewig bleibenden Entdeckungen nach seinen eigenen Versicherungen geleitet; ob durch Dumas' Theorie etwas ewig Bleibendes gefunden worden ist, wage ich nicht zu behaupten. Welche Summe von Geist und Scharfsinn verschwendet wurde, um diese Theorie zu begründen, um sie dann zu widerlegen, das entzieht sich jeder Berechnung. In dieser Hinsicht hat sie entschieden schädlich gewirkt.

Was nun Dumas' Aethertheorie anbetrifft, worauf er sich hier etwas zu Gute thut, so war sie schon ein paar Jahre früher von Liebig ihrer ganzen Grundlage und Ausdehnung nach widerlegt worden. Im Uebrigen lässt sich darauf vollkommen das anwenden, was Liebig am Schlusse seiner berühmten Kritik der Theorie der organischen Verbindungen von Laurent sagt:

„Es ist eben der Fluch, der auf einer falschen Ansicht liegt, dass sie in sich selbst den Keim zu immer neuen Irrthümern trägt, die sie als Missgeburten zur Welt bringt, als Krüppel und elende Wesen, welche sterben, sobald man sie der gesunden Luft aussetzt. Oeffnen wir unsere Thür einem einzigen dieser Geschöpfe, wer giebt uns ein Recht, sie der



anderen zu schliessen, die von ihm ihr Bestehen, ihr Leben erhielten? ²⁰).

Trotz dieser kräftigen Verwahrung ist die Thür doch geöffnet worden!

Ich bin damit am Schluss meiner Betrachtungen über Dumas angelangt; ich hoffe, dass es mir gelungen ist, meine Ansicht genügend begründet zu haben; sollte dieselbe an manchen Punkten hart erscheinen: mein Fehler allein ist das nicht; es ist das, wie ich glaube, die natürliche Reaction, deren man sich eben nicht vollständig entäussern kann, gegen ein Verfahren, wie es von Dumas und Wurtz in die Wissenschaft eingeführt wurde.

In einer anderen Abhandlung werde ich darlegen, was besonnene Forscher über die Substitutionerscheinungen gedacht haben; am Schluss derselben hoffe ich den Nachweis zu führen, dass durch Deutung des Molecularbegriffes im strengen Sinne der elektrochemischen Theorie die Substitutionerscheinungen keineswegs unvereinbar mit derselben sind.

Bemerkungen.

¹⁾ Adolph Wurtz: *Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit*. Deutsch herausgegeben von Alphonse Oppenheim. S. 59.

²⁾ Vergleiche hierüber Kopp: *Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit*. S. 603. Der geschichtskundige, unpartheiische Franzose Wurtz dagegen behauptet: „Die wichtigsten Entdeckungen Dumas' rühren aus dem Jahre 1834 her. Er studirte in dieser Zeit die Wirkung des Chlors auf verschiedene organische Substanzen. Der Gegenstand war beinahe neu; man kannte darüber bis dahin nur eine Beobachtung Gay-Lussac's, welcher bei einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf das Wachs beobachtet hatte, dass dieses Wasserstoff verliert und für jedes austretende Volum Wasserstoff ein Volum Chlor aufnimmt.“ *l. c.* S. 57. Nur eine Beobachtung Gay-Lussac's lag vor! Natürlich: Gay-Lussac war ja ein französischer Chemiker. Es wäre Pflicht des deutschen Uebersetzers gewesen, solchen Anmaassungen mit entsprechenden Randglossen entgegenzutreten; derselbe scheint aber durch Aufnahme französischer Ideen sein deutsches, kritisches Verständniss verloren zu haben.

Indess fehlt in der Darstellung der Geschichte der Substitution auch Ladenburg, der sonst immer, soweit es bei seiner Richtung möglich ist, der löblichsten Objectivität sich befeissigt. Er sagt hierüber: „Ein solcher Angriff gegen das elektrochemische System entstand aber jetzt aus einer Reihe von Thatsachen, die alle auf französischem Boden entdeckt wurden. Gay-Lussac hatte die Beobachtung gemacht, dass beim Bleichen des Wachses durch Chlor für jedes austretende Volum Wasserstoff ein gleiches Volum Chlor aufgenommen wird. Dumas kam zu demselben Resultat bei der Behandlung des Terpentinöls mit Chlor“ u. s. w. Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte etc. S. 148.

Die französische Ausgabe der Schrift von Wurtz trägt bekanntlich an der Spitze die Worte: *La chimie est une science française: elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire.* Dieser anmaassende Satz wurde von Volhard ausführlichst und gründlichst widerlegt: Jacob Volhard: Die Begründung der Chemie durch Lavoisier. Journal für praktische Chemie und Separatabdruck 1870.

³⁾ Dass es Dumas dabei nicht verschmäht hat, auf kleinliche, egoistische Motive zu speculiren, beweist folgender Vorfall. Dumas theilte Ampère seine Ideen über Substitutionen mit. Ampère antwortete ihm: Mein Freund, ich beklage Sie; Sie werden Arbeit für Ihr ganzes Leben finden. Dumas bemerkt hierzu: „Diese Prophezeiung würde wahr geworden sein, wenn nicht so viele erhabene Geister dem Substitutionsgesetz, indem sie sich seiner bemächtigten, einen Aufschwung gegeben hätten, der meinen Antheil an der Arbeit sehr wenig nothwendig machte.“ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 36, S. 231. Das heisst doch wohl auf gut Deutsch: Interessirt Euch für meine Ideen und Ihr seid erhabene Köpfe, aber Ihr seid es — ad majorem D. gloriam!

⁴⁾ Wurtz l. c. S. 56.

⁵⁾ Wurtz l. c. S. 58. Das *Malheur*, ein Gesetz dort zu entdecken, wo es nicht zu finden ist, oder, um sich euphemistisch auszudrücken, wo es nicht in voller Klarheit zur Wirkung kommt, haben nach Dumas noch verschiedene andere moderne Chemiker gehabt.

⁶⁾ Dieses und Folgendes: Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 33. S. 259 bis 300.

⁷⁾ Ibidem S. 301.

⁸⁾ Ibidem S. 302.

⁹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 36, S. 228 u. f.

¹⁰⁾ Lange, Geschichte des Materialismus und Kritik seiner Bedeutung in der Gegenwart. Iserlohn 1866. S. 335.

¹¹⁾ Friedrich Mohr: Mechanische Theorie der chemischen Affinität und die neuere Chemie. Braunschweig, 1868. S. VII. Dieses Werk, welches reich ist an neuen, mitunter sehr geistvollen und tiefen Ideen, ohne die Grundlagen der Chemie anzutasten, erfährt noch immer nicht die gebührende Schätzung; es hat während seines neunjährigen Bestehens nicht einmal eine zweite Auflage erlebt; während Lehrbücher der modernen Chemie, Einleitungen in dieselbe u. s. w. in derselben Zeit fünf

und sechs Auflagen erfahren haben. Dies ist allerdings nichts Ueber-
raschendes; wahre und wirklich neue Ideen haben zu allen Zeiten und in
allen Wissenschaften schwer nur Eingang gefunden; und der Chemie der
Mode ist es am wenigsten zu verargen, wenn Sie ein Werk, welches nicht
nach ihrer Schablone zugeschnitten ist, auch nicht anerkennt. Dem Ver-
fasser hat sie damit auch keine Kränkung zugefügt; sagt er ja selbst:
„Jeder, der einen Antheil an der Schätzung seiner Zeitgenossen geniessen
will, muss sich mehr oder weniger den Ansichten derselben anbequemen
und das zu leisten suchen, was gerade für wichtig und gross gehalten
wird Ich habe keine Aussicht und keine Absicht, durch das
vorliegende Werk mir jenen Antheil von Schätzung zu erwerben, auf den
ich keinen Werth lege.“

¹²⁾ Lange's Scharfblick ist dieser Uebelstand nicht entgangen und
ermacht hierüber folgende beherzigungswerthe Bemerkungen: „Nächst
der Verachtung der Philosophie ist ein materialistischer Zug in dem un-
geschichtlichen Sinn zu finden, welcher sich mit unserer exacten For-
schung so häufig verbindet. Heutzutage versteht man oft unter geschicht-
licher Auffassung die conservative. Dies kommt theils daher, dass sich
die Wissenschaft oft für Geld und Ehren dazu missbrauchen liess, über-
lebte Mächte zu stützen und dem Raubinteresse zu dienen durch Hin-
weis auf vergangene Herrlichkeiten und historischen Erwerb gemein-
schädlicher Rechte. Die Naturforschung kann hierzu nicht leicht miss-
braucht werden. Vielleicht hat auch die beständige Nöthigung zur Ent-
sagung, welche die exacte Forschung mit sich bringt, etwas Charakter-
stärkendes. Von dieser Seite betrachtet könnte den Naturforschern ihr
unhistorischer Sinn nur zum Lobe gereichen.“

„Die Kehrseite der Sache ist, dass der Mangel einer geschichtlichen
Auffassung den Faden des Fortschrittes im Grossen unterbricht; dass
kleinliche Gesichtspunkte sich des Ganges der Untersuchung bemächti-
gen“ u. s. w., s. S. 94 dieser Schrift.

„Geschichte und Kritik sind oft eines und dasselbe.“ Lange l. c.
S. 335.

Ganz in demselben Sinne spricht sich Zöllner aus, ja sein Werk
hat sich zum Theil die Aufgabe gestellt, diese Behauptung ad oculus zu
demonstriren; so sagt er z. B.: „Die bewusste Continuität in der Geistes-
arbeit und die damit verbundene Entwicklung eines starken wissen-
schaftlichen Gewissens ist der Lebensnerv für jede Blüthe und jeden Fort-
schritt in der Wissenschaft. Ist dieser Nerv einmal verletzt oder gar zer-
schnitten, so treibt der stolze Bau vergangener Zeiten, gleich einem Schiff
ohne Steuer, haltlos auf dem Meere herum. Von den Wellen geschau-
kelt, bald hoch emporsteigend und dann wieder sinkend, zeigt es uns im
Glanze der scheidenden Sonne bald diese, bald jene Seite.“ Johann
Carl Friedrich Zöllner: Ueber die Natur der Kometen. II. Auflage.
Leipzig, 1872. Wilhelm Engelmann. S. LVI.

¹³⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 33, S. 300.

¹⁴⁾ Ludwig Feuerbach: Gesammelte Werke. Bd. 7, S. 33.

¹⁵⁾ Die Philosophie der Chemie. Vorlesungen gehalten im Collège de France von J. Dumas. Gesammelt von Bineau und in das Deutsche übertragen von C. Rammelsberg. Berlin, 1839. S. 376.

¹⁶⁾ Wurtz l. c. S. 36.

¹⁷⁾ Zöllner l. c. S. 233.

¹⁸⁾ Handbuch der angewandten Chemie von J. Dumas. Aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von Gottl. Alex. und Friedrich Engelhart. Bd. V, S. 97 bis 101.

¹⁹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 33, S. 289.

²⁰⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 25, S. 31.

DIE THEORIEN
DER
MODERNEN CHEMIE.

ZWEITES HEFT.
DIE ENTWICKLUNG DER MODERNEN CHEMIE.

DIE THEORIEN
DER
MODERNEN CHEMIE

VON
ALBRECHT RAU.

2.
ZWEITES HEFT.

DIE ENTWICKLUNG DER MODERNEN CHEMIE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1879.



Alle Rechte vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNISS.

I.

Die chemische Classification Laurent's.

| | Seite |
|---|-------|
| Die Methode der modernen Chemie | 2 |
| Dumas und Laurent | 4 |
| Das Wesen echter Naturforschung nach Sachs | 5 |
| Die moderne Chemie enthält die Elemente einer scholastischen Betrachtungsweise | 6 |
| Bei Laurent fehlt jedes geschichtliche Verständniss | 7 |
| Laurent's Prioritätsreclamationen gegen Dumas | 8 |
| Ersterer erzeugt Verbindungen, um sie classificiren zu können . . . | 9 |
| Die Momente, durch welche eine Classification bestimmt wird . . . | 11 |
| Laurent entbehrt der Eigenschaften eines Systematikers | 13 |
| Er erläutert seine unklaren chemischen Begriffe durch Bilder, welche er andern Wissenschaften andichtet | 15 |
| Die scholastische Denkweise Laurent's | 16 |
| Generation im Sinne der Zoologie und in dem der Chemie | 18 |
| Die cellule mère Laurent's | 19 |
| Seine krystallographischen Bilder sind ebenfalls mangelhaft gedacht | 21 |
| Die Kerntheorie ist keineswegs aus der Radicaltheorie hervorgegangen | 22 |
| Die Interpolationen des Herrn Wurtz | 23 |
| Die Natur der Atome übt nach Laurent keinen Einfluss auf die Natur der Verbindungen | 25 |
| Der Begriff Atom ist bei Laurent nicht vorhanden | 26 |
| Bemerkungen | 27 |

II.

Das Urtheil Liebig's über Laurent.

| | |
|--|----|
| Der Einfluss Laurent's auf seine Zeitgenossen; der Grund seines heutigen Einflusses | 36 |
| Der Vorwurf, dass Berzelius und Liebig Laurent unverhältnissmässig schlecht behandelt haben, ist ein höchst ungerechtfertigter | 37 |

| | Seite |
|---|-------|
| Liebig's Aufstellungen im Widerspruche mit denen Laurent's und mit dem Entwicklungsgange der modernen Chemie | 38 |
| Berzelius, Liebig und Kolbe leiten aus der anorganischen Chemie die Regeln zur Erforschung der organischen ab | 39 |
| Liebig schöpft aus dem, was dem Chemiker Gegenstand ist | 40 |
| Die zusammengesetzten Radicale im Sinne Liebig's | 41 |
| Laurent verbinde mit seinen Radicalen einen ganz andern Begriff | 44 |
| Das schablonenmässige Verfahren Laurent's durch Liebig gekennzeichnet | 46 |
| „Die ganze Theorie des Herrn Laurent ist ein willkürliches Spiel mit Begriffen und Formeln“ | 47 |
| Die Formeln Laurent's im Widerspruche mit den Resultaten seiner Analyse | 48 |
| Laurent gehe nicht die Fähigkeit ab zu schätzbaren Resultaten zu gelangen | 49 |
| Bemerkungen | 50 |

III.

Das Wesen der Substitutionen im Sinne der elektrochemischen Theorie.

| | |
|---|----|
| Die Lebenskraft nach der Auffassung von Berzelius | 53 |
| Die Deutung der Substitutionserscheinungen durch Berzelius . . . | 54 |
| Dieselben fanden jedoch nur geringe Anerkennung | 56 |
| Liebig's Einwände | 57 |
| Eindruck derselben | 59 |
| Melsen's Entdeckung | 60 |
| Berzelius erkennt die Thatsache der Substitution an; die Theorie der Paarlinge | 61 |
| Die Entwicklung der naturwissenschaftlichen Begriffe verglichen mit dem Entwicklungsgange der Philosophie | 62 |
| Die Beschaffenheit der Begriffe, welche eine Erweiterung der Naturerkenntniss bedingen | 64 |
| Die Substitutionstheorie widerstreitet dem Begriffe Element . . . | 65 |
| Kolbe's Ansicht von der Natur der substituierenden Elemente . . | 66 |
| Einen werthvollen Beitrag zur Erkenntniss der Substitutionen lieferte Mohr | 67 |
| Die Constitution der Molecüle vom Standpunkte des Elektrochemismus | 70 |
| Erklärung der Substitutionen durch die Constitution der Molecüle . | 71 |
| Bemerkungen | 72 |

IV.

Gerhardt. Sein erster Versuch einer chemischen Classification.

| | |
|--|----|
| Gerhardt betont wieder, im Gegensatze zu Laurent und Dumas, den Elektrochemismus | 80 |
| Der wissenschaftliche Charakter Gerhardt's und Wurtz | 81 |

Inhaltsverzeichniss.

VII

| | Seite |
|---|-------|
| Widersprüche in der Darstellung Wurtz's | 82 |
| Ohne Gerhardt wäre Laurent der Kritik Liebig's erlegen . . . | 83 |
| Der verderbliche Einfluss Laurent's auf Gerhardt | 84 |
| Die homologen Reihen des Précis de chimie organique | 86 |
| Die widernatürliche Anordnung in den „natürlichen“ Familien Gerhardt's | 88 |
| Von der Höhe seiner Verbrennungsleiter herab verkündet Gerhardt die Chemie der Zukunft | 89 |
| Die Classificationsprincipien des Traité de chimie organique | 90 |
| Geschichtliche Entwicklung des Begriffs der homologen Reihe . . . | 92 |
| Ein Angriff Gerhardt's auf die elektrochemische Theorie; | 94 |
| Derselbe stützt sich jedoch auf durchaus falsche Vorstellungen . | 96 |
| Absolute Bestimmungen sind dem Geiste Laurent's und Gerhardt's nicht dem des Berzelius' angemessen | 97 |
| In wie weit Berzelius widerlegt worden ist | 98 |
| Der Dogmatismus Berzelius' | 99 |
| Bemerkungen | 100 |

V.

Gerhardt's Ansichten über Lebenskraft und über die Erzeugung organischer Verbindungen.

| | |
|---|-----|
| Die Lebenskraft nach der Auffassung Gerhardt's | 103 |
| Die Folgerungen, welche sich für Gerhardt aus dieser ergeben . . | 104 |
| Dieselben sind in allen Punkten durch die Entwicklung der Wissenschaft widerlegt worden | 105 |
| Die Wissenschaft hat auch Gerhardt als ein Erzeugniss spontaner genialer Einfälle betrachtet; Folgen davon | 106 |
| Der Dualismus Berzelius' und der Gerhardt's | 107 |
| Begründung der Vorschläge Gerhardt's bezüglich der Aenderung der Atomgewichte | 108 |
| Das Werthvolle derselben | 110 |
| Das Unrichtige derselben | 112 |
| Berzelius und die Gay-Lussac'sche Volumtheorie | 113 |
| Die Reform Gerhardt's in ihrem wirklichen Lichte | 114 |
| Der Fehler der Berzelius'schen Auffassung liegt in seiner Aequivalenttheorie | 115 |
| Die Atomgewichte Berzelius' und Gerhardt's | 117 |
| Bemerkungen | 119 |

VI.

Gerhardt's Ansichten über die rationellen Formeln.

| | |
|---|-----|
| Empirische Zusammensetzung | 120 |
| Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure . . | 122 |
| Gerhardt verwirft rationelle Formeln | 124 |

VIII

Inhaltsverzeichniss.

| | Seite |
|---|-------|
| Eine Formel, die nur die atomistische Zusammensetzung ausdrückt, ist weder eine empirische noch eine rationelle. | 125 |
| Wie die Atome „wirklich“ angeordnet sind, werden wir nie erfahren | 126 |
| Die drei rationalen Formeln des schwefelsauren Baryts nach Ger- hardt | 127 |
| Gerhardt's Kritik der Berzelius'schen rationalen Formeln ist eine Kritik des Missverständes | 128 |
| Der letzte Fehler derselben | 130 |
| Die Naturwissenschaften kennen nur eine fortschreitende und keine absolute Erkenntniss. | 131 |
| Die rationalen Formeln im Sinne der Nachfolger Gerhardt's . . . | 132 |
| Der wahre Werth der Wirksamkeit Gerhardt's | 133 |
| Seine Auffassung der Radicale | 134 |
| Dieselbe wurde im Wesentlichen schon von Liebig geltend gemacht | 135 |
| Bemerkungen | 136 |

VII.

Ideen und Thatsachen, welche der Aufstellung der Gerhardt's-
schen Typentheorie vorangingen.

| | |
|---|-----|
| Die Aetherintheorie von Dumas und Boullay. | 139 |
| Liebig's Theorie der Aetherbildung | 140 |
| Berzelius' Ansichten über die Zusammensetzung desselben . . . | 141 |
| Das Aethyloxyd ist nach Berzelius analog dem Wassergas zu- sammengesetzt | 142 |
| Dasselbe gilt ihm für den Alkohol | 143 |
| Seine Gründe dafür, dass der Alkohol kein Wasser enthalte . . . | 144 |
| Die katalytische Kraft | 145 |
| Williamson über Aetherbildung | 146 |
| Chancel's Untersuchungen | 149 |
| Berzelius' Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Basen. | 150 |
| Die von Wurtz hierüber | 151 |
| A. W. Hofmann's Untersuchungen | 152 |

VIII.

Darstellung der Typentheorie Gerhardt's.

| | |
|---|-----|
| Rückblick | 155 |
| Abgeleitete Typen und Unterscheidungen innerhalb derselben . . . | 157 |
| Basen und Hyperoxyde | 158 |
| Ein Metall besitze mehrere Aequivalente | 159 |
| Saure und basische Salze | 160 |
| Die Wissenschaft nach scholastischer Methode. | 161 |
| Die Metalle secundäre, die Hydrüre derselben primäre Derivate des Typus Wasserstoff. | 162 |

Inhaltsverzeichniss.

IX

| | Seite |
|---|-------|
| Die drei Formeln der Salpetersäure | 163 |
| Kritik der Typentheorie von Blomstrand, Wittstein und Kolbe | 164 |
| Mohr's Kritik derselben | 166 |
| Die Typentheorie enthält eine indirecte Widerlegung der Idee der Lagerung | 168 |
| Die Widerlegung der Typentheorie wird von den heutigen Structur- chemikern nicht zugegeben | 169 |

I.

Die chemische Classification Laurent's.

Dumas' Verhalten bei Deutung der Substitutionerscheinungen ist ein unentschiedenes, schwankendes; bald ersieht er in denselben die ersten Anzeichen einer vollständigen Reform der Wissenschaft, deren Richtung eine ganz andere sein sollte, als die von Berzelius und seinen Schülern gelehrt; bald vertragen sich die Substitutionerscheinungen mit einer elektrochemischen Theorie, wenn auch nicht gerade mit der von Berzelius gegebenen. Das eine Mal bedingt allein die Stellung der Atome die Natur der Verbindungen, das andere Mal verwahrt er sich ganz ernsthaft gegen die Unterstellung, als schriebe er dem Chlor, indem es den Wasserstoff vertrete, dieselbe Rolle zu. Das Widersprechende seiner Annahmen hielten ihm Pelouze und Berzelius vor. Die Ursachen dieses Verhaltens liegen in dem Geiste der damaligen Zeit und in der Einwirkung desselben auf Dumas. Damals war die chemische Welt erfüllt von dem klaren Verstande eines Lavoisier, eines Davy, eines Gay-Lussac, eines Dalton; die Ideen aller dieser Männer waren in Berzelius vereint und wurden von ihm in einem mustergültigen System zusammengefasst; in Deutschland wirkte damals in der ersten Blüthe seines Ruhmes Liebig, der, wenn er auch im Einzelnen von Berzelius abweichende Meinungen ver-

2 Chemische Classification Laurent's.

trat, so namentlich in der Auffassung der Säuren, stets im Geiste der inductiven Forschung wirkte.

Diesem Einflusse konnte sich auch Dumas nicht entziehen und diesem ist es zuzuschreiben, wenn seine schrankenlose Phantasie ihn nicht zu noch weiteren Verirrungen fortriss. In Dumas' Vorstellungen mischt sich in wunderlicher Weise der Geist der classischen Chemie mit dem der modernen.

Man kann nicht sagen, dass die moderne Richtung eine rein philosophische oder deductive Behandlung anstrebe; denn gerade das Wesen der Deduction wird durch dieselbe verletzt. Wäre z. B. Dumas ein klarer Denker gewesen, so hätte er erkennen müssen, dass seine Substitutionstheorie eben in der Anwendung auf logische Widersprüche stösst; ein richtig denkender Kopf, der mit der Interpretation chemischer Thatsachen vertraut ist, musste allein daraus das Unrichtige dieser Theorie ersehen.

Aber noch weniger ist in der modernen Chemie das inductive Verfahren vertreten; dieses zwingt den Forscher, das Gesetz aus einer Reihe von Thatsachen abzuleiten, so dass jede einzelne Thatsache in ihrer besonderen Lagerung zur Demonstration des Gesetzes verwendet werden kann. Aber auf diese Weise ist, wie gezeigt wurde, das Substitutionsgesetz z. B. nicht entstanden; denn die einzelnen Thatsachen, mit welchen Dumas sein Gesetz belegt, lassen sich nur dann mit demselben vereinen, wenn das specielle derselben entweder verstümmelt oder falsch interpretirt oder sonstwie künstlich zurecht geschnitten wird.

Die moderne Chemie ist aber auch nicht reine Empirie; denn der wirkliche Empiriker hat kein Bedürfniss, die Gesetzmässigkeit der Natur zu ergründen; er erhebt sich, selbst im günstigsten Falle, niemals über den Artbegriff der Erscheinung; die Welt ist ihm kein Kosmos, kein zusammengehöriges Ganze, sondern nur ein Conglomerat von Einzelheiten; der Empiriker begründet keine Gesetze.

Was ist nun die moderne Chemie? Sie ist das eine wie das andere; sie enthält die Elemente der Deduction, der Induction und des Empirismus; aber niemals rein, sondern das eine Element stets getrübt und gehemmt durch das andere. Sie ist

Empirie, indem sie eine Thatsache in ihrer Einzelheit zu erkennen strebt; sie erhebt sich zur Induction, indem sie aus einer Reihe von Thatsachen das Gemeinsame zu erkennen sucht; bei diesem Versuche aber entfallen nicht selten die Resultate der Erfahrung ihren Händen, indem nicht zusammengehörige Fälle zusammengereimt werden. Sie ist Deduction, indem sie aus der gewonnenen Theorie alle einzelnen Thatsachen wieder abzuleiten und neue vorherzusehen sucht, wobei sie sich jedoch in logische, von ihr nicht auffindbare Widersprüche verwickelt.

Um das Maass der Uebelstände zu füllen, ist dieses Gemisch noch versetzt mit einer gehörigen Dosis eines antihistorischen Geistes. Die Chemie der Gegenwart ist in dem Grade modern, dass die Gedankenschätze der Vergangenheit, insbesondere die eines Berzelius für sie keinen Werth mehr haben. Berzelius ist für ihre Vertreter nur ein unermüdlich fleissiger Mann gewesen, dem vielleicht einige etwas Talent zuerkennen, keiner aber Genie. Er war auch kein modernes Genie, er war ein Mann von tief sinnigem Geiste und ernster Wahrheitsliebe, der stets gehalten hat, was er versprochen hatte, der in angestrengter mühevoller Arbeit aus tiefem Schachte das Gold der Erkenntniss förderte, unvergleichbar denen, die mit Wünschelruthen in der Hand taubes Gestein als Gold ansprechen. Berzelius ist der Kant der Chemiker, während die moderne Richtung in Schelling¹⁾ ihr philosophisches Gegenstück findet.

Was unserer Zeit überhaupt fehlt, das fehlt der modernen Chemie insbesondere: es ist die Fähigkeit zur Vertiefung und zur Bestimmung der Tiefe. Der breite Strom, in dem die Chemie sich heute dahin wälzt, lässt den Gedanken nicht aufkommen, dass dieser Strom doch seicht sein könnte. Wir vergleichen das verhältnissmässig schmale, aber einheitliche Bett von früher mit dem breiten von heute und sind stolz darauf, es so weit gebracht zu haben. Wie, wenn nun der gedankliche Inhalt von heute zu dem von früher nicht wesentlich zugenommen, wenn die Breite des Stromes auf Kosten der Tiefe sich vergrössert hätte? Wenn eben diese Breite uns die Fähigkeit geschmälert hätte, ernsthaft seine Tiefe zu prüfen? Oder, wenn

auch dieser Strom nicht einmal existirte, wenn er nur bestände aus einer Anzahl schmaler und dünner Wasserfäden, die, nur in der Ferne gesehen, das täuschende Bild eines Stromes gewähren, die aber in Wirklichkeit, in keinem tiefern Bette vereinigt, in dem Sande zu versickern drohen?

Ich muss es dem geneigten Leser überlassen, diese Fragen im Verfolge meiner Darstellung auf ihren Werth oder Unwerth zu prüfen und wende mich zu dem Manne, dessen Leistungen in diesem Capitel besprochen werden sollen, zu Laurent.

Was Dumas nur zur Hälfte war, ist Laurent ganz. Wo Dumas, beherrscht von der Gewalt einer lebendigen Thatsache, beherrscht von einer classischen Gegenwart unschlüssigen Geistes Halt machte, geht Laurent, nur belehrt von ihm, unverweilt vorwärts. Was selbst Dumas zu heilig war, sucht Laurent in dem Chaos seiner Phantasie zu begraben. Wenn Dumas seine Typen nur ästhetisch*) begründet, so greift Laurent nach Bildern, welche der Botanik, der Zoologie und der Krystallographie entlehnt sind; aber er ist dabei so wenig Zoolog oder Botaniker, als Dumas Aesthetiker. Das Dunkel, in welches für ihn diese Wissenschaften gehüllt sind, erscheint ihm nur geeignet, das Düstere seines chemischen Geistes zu verbergen.

Seit langem schon glaubte ich eine gewisse Aehnlichkeit in der Behandlung der Botanik, wie sie durch Linné und seine Nachfolger und in der Auffassung der Chemie, sowie sie durch Dumas, Laurent u. s. w. angebahnt wurde, zu bemerken. Ferner gebraucht Laurent, wie wir sehen werden, mit Vorliebe botanische Bilder, um daran seine Ideen über Chemie zu entwickeln. Obwohl mir das Unpassende seines Vorgehens klar war, so hielt ich es doch für meine Pflicht zu untersuchen, in wie weit diese Bilder an sich zutreffende seien. Sachs' treffliche Geschichte der Botanik gab mir die beste Aufklärung. Ich fand nicht nur die eben berührte Aehnlichkeit zwischen Laurent und Linné in den wesentlichen Punkten bestätigt,

*) Siehe meine „Grundlage der modernen Chemie“, S. 86.

ich fand auch, dass Laurent's botanische Bilder dem Geiste dieser Wissenschaft gar nicht entsprechen, dass sie nichts sind als scholastische Distinctionen, wesenlose Spitzfindigkeiten.

Aber auch sonst fand ich in Sachs' Werke eine Fülle geistvoller Bemerkungen. So möchte ich insbesondere die Methode von Dumas und Laurent als Scholastik bezeichnen; es geschieht dies, wie ich glaube, in Anwendung folgender Definitionen.

„Das Wesen echter Naturforschung“, sagt Sachs, „liegt darin, aus der genauen und vergleichenden Beobachtung der Naturscheinungen nicht nur überhaupt Regeln abzuleiten, sondern diejenigen Momente aufzufinden, aus denen der causale Zusammenhang, Ursache und Wirkung, sich ableiten lässt. Indem die Forschung nach dieser Methode verfährt, ist sie genöthigt, die vorhandenen Begriffe und Theorien beständig zu corrigiren, neue Begriffe und neue Theorien aufzustellen und so unser Denken dem Wesen der Dinge immer mehr anzupassen; der Verstand hat nicht den Objecten, sondern die Objecte haben dem Verstande Vorschriften zu geben. Genau in entgegengesetzter Weise verfährt die aristotelische Philosophie und ihre mittelalterliche Form, die Scholastik; bei ihr handelt es sich eigentlich gar nicht darum, durch die Forschung neue Begriffe und neue Theorien zu gewinnen, denn diese stehen ein für alle Mal fest; die Erfahrung muss sich dem fertigen Gedankensystem fügen; was sich nicht fügt, wird dialectisch so lange gedreht und gedeutet, bis es scheinbar in das Ganze hineinpasst. Die geistige Arbeit auf diesem Standpunkte besteht ganz wesentlich in diesem Drehen und Wenden der Thatsachen, denn die ganze Weltanschauung selbst ist fertig und braucht nicht geändert zu werden. Erfahrung in dem höheren Sinne der Naturforschung wird dadurch unmöglich gemacht, dass man die letzten Gründe der Dinge sämmtlich zu kennen glaubt; diese letzten Gründe und Principien der Scholastik aber sind im Grunde nur Worte mit äusserst unbestimmter Bedeutung, ihr Sinn besteht in Abstractionen, die aus der alltäglichen, nicht wissenschaftlich geläuterten, daher schlechten Erfahrung sprungweise abgeleitet

sind; und je weiter die Abstraction getrieben ist, je weiter sie sich von der Erfahrung entfernt, desto ehrwürdiger und wichtiger erscheinen diese Abstracta, über welche man sich schliesslich, jedoch wieder nur durch Bilder und Metaphern verständigen kann. Die Wissenschaft nach scholastischer Methode ist ein Spiel mit abstracten Begriffen, der beste Spieler der, welcher dieselben so untereinander zu verbinden weiss, dass die vorhandenen Widersprüche geschickt verdeckt werden. Wogegen die echte Forschung, sei es philosophische oder naturwissenschaftliche gerade darauf ausgeht, etwa vorhandene Widersprüche schonungslos aufzudecken und die Thatsachen so lange zu befragen, bis unsere Begriffe sich berichtigen und wenn es nöthig ist, die ganze Theorie, die ganze Weltanschauung durch eine bessere ersetzt wird²⁾“.

Ich denke, es bedarf nach dieser Auseinandersetzung nur weniger Worte, um die Bezeichnung moderne Naturscholastik zu rechtfertigen. Freilich leitete Dumas z. B. sein empirisches Gesetz der Substitution nicht aus einer aristotelischen oder platonischen Idee ab; er ging von Erfahrungen aus, die zum kleinen Theil er, zum grösseren andere Naturforscher gemacht hatten. Aber darin, wie er diesem „Gesetze“ die widersprechendsten Thatsachen einzufügen versucht, verfährt er ganz und gar nach Art der Scholastiker. Anstatt kritisch zu untersuchen, ob sich denn alle Thatsachen so zwanglos diesem Gesetze unterordnen, verletzt er Grundsätze der Chemie. Das lebendige Werkzeug der inductiven Forschung, die Erfahrung, erstarrt in seinen Händen sofort zu einem todten Dogma, welches seinem Wesen nach in nichts verschieden ist von den Abstractionen eines Scholastikers. Sein Antihistorismus verleitet ihn sofort mit der ganzen Vergangenheit zu brechen; es ist dies das revolutionäre Element dieser Neoscholastiker, womit sie sich aber den Schein der fortschreitenden Forschung gerettet haben.

Aber immerhin ist in Dumas dieser Scholasticismus noch verdeckt, noch verhüllt; um so nackter tritt derselbe aber hervor in Laurent, dem Schüler Dumas'. „August Laurent ward am 14. November 1807 in La Folie, in der Nähe von

Langres geboren. In seinem 19. Jahre trat er, ohne in der Anstalt selbst zu wohnen (als élève externe) in die Ecole des mines ein, die er drei Jahre später mit dem Ingenieursdiplom verliess. Im Jahre 1831 wurde er zum Repetenten für die chemischen Vorlesungen an der Ecole centrale des Arts et manufactures ernannt. Der Professor der Chemie war Dumas und er führte den jungen Laurent in die organische Analyse ein. Laurent beschäftigte sich zuerst damit, die Zusammensetzung des Naphtalins, das er aus dem Steinkohlentheer darstellen lehrte*), festzustellen. So führte ihn eine glückliche Fügung der Umstände sofort auf diese Verbindung, die durch Beständigkeit und Wandlungsfähigkeit in gleichem Maasse ausgezeichnet, später den Hauptgegenstand seiner Forschung ausmachen sollte³⁾“.

Soweit Wurtz; ich kann auch hier nicht finden, dass Laurent besonders günstige Umstände bei Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn zur Seite standen; ebenso wenig als ich es früher für ein seltenes Glück und Verdienst ansehen konnte, dass Dumas die Gesetze der Substitution bei Erforschung eines Falles entdeckte, wo sie nicht zur Wirkung kamen. Ich finde im Gegentheil, dass es für Laurent und für die Wissenschaft ein Unglück war, von Dumas in die organische Chemie eingeführt und sofort mit den Substitutionerscheinungen bekannt zu werden, deren Deutung den Inhalt seines ganzen Lebens ausmachen sollte. Sowie Dumas diese Erscheinungen auffasste, standen sie einmal im Widerspruche mit dem herrschenden System und Laurent hat vielleicht aus diesem Grunde versäumt, demselben ein eingehenderes Studium zuzuwenden. Wie dem auch sei: nachweisbar ist, dass Laurent jeden Anknüpfungspunkt an die classische Periode vermeidet, dass ihm jedes Verständniss für ihre Vertreter fehlt.

Aus seinen Erfahrungen allein errichtet er ein System; an Phantasie überragt hier Laurent Dumas bedeutend; der Meister selbst hat es nicht verschmäht, wesentliche Principien

*) Das Naphtalin wurde von Garden 1820 im Steinkohlentheer entdeckt und zuerst von Kidd 1821 näher beschrieben. Laurent gab nur ein verbessertes Verfahren seiner Darstellung an.

dieses Systems bei dem Schüler zu entlehnen; er that dies aber ohne das Anrecht desselben in offener, loyaler Weise anzuerkennen. Es ist das eine wenig rühmliche Geschichte; man hat es bis jetzt vermieden derselben näher zu treten, wie es scheint aus Rücksicht für Dumas, der darin keine beneidenswerthe Rolle spielt. Berzelius erwähnt diese Angelegenheit in seinem Jahresberichte mit folgenden Worten: „Laurent und Baudrimont haben gegen Dumas Prioritätsreclamationen gemacht. Die Anlässe dazu gehören zur Schattenseite der Geschichte der Wissenschaft, nicht zu einem Berichte über die Fortschritte der Wissenschaft, und müssen hier übergangen werden. Laurent hat die Substitutionstheorie mehrere Jahre in dem Geiste vertheidigt, worin sie später von Dumas genommen worden ist⁴⁾.“

Indess verweisen wir die Schattenseite in die Anmerkungen⁵⁾ und wenden wir uns im Texte zu dem Lichte, welches der Wissenschaft aus der Classification chimique leuchtet.

Laurent beginnt in folgender Weise⁶⁾:

„Lorsque l'on considère le nombre des substances organiques qui ont été découvertes depuis une dizaine d'années, la rapidité croissante avec laquelle les chimistes en découvrent chaque jour de nouvelles; lorsque l'on voit qu'avec un seul carbure d'hydrogène (la naphthalin) et le chlore on a pu faire une centaine de nouveaux composés, et qu'avec chacun de ceux-ci on peut en faire un grand nombre d'autres; enfin, lorsque l'on voit qu'il n'existe aucun système pour classer cette multitude de corps, l'on se demande avec inquiétude, s'il sera possible, dans quelques années, de se diriger dans le labyrinthe de la chimie organique.

Tout le monde demande sinon une méthode, au moins un système artificiel qui puisse faciliter l'étude. Mais personne n'ose aborder ce sujet, car on ne sait sur quelle base il faut asseoir ce système, pour ne pas craindre de tomber dans les inconvénients du dictionnaire ou de l'arbitraire.

Le temps est-il venu d'établir une méthode, et cette entreprise n'est-elle pas téméraire dans l'état actuel de la science?

Der Grund des Unternehmens von Laurent ist klar: Das Naphtalin und seine zahlreichen Derivate — er hatte einen grossen Theil derselben selbst dargestellt, freilich befanden sich auch viele geträumte darunter — verlangen eine Eintheilung. Aus einem Kohlenwasserstoff kann man durch Chlor hundert andere erhalten und aus diesen wieder andere. Die organische Chemie wird zum Ausgangspunkt jeder Betrachtung gemacht. Die Erzeugung von organischen Verbindungen und die Classification derselben wird nun die Aufgabe dieser Chemie. Ihr Charakter ist damit in wenig Worten vorhergesagt und bestimmt: ein schreckenerregendes Heer von organischen Verbindungen, die nach irgend einer Schablone classificirt werden, die Absorption der gesammten Chemie durch die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Berzelius hatte Verbindungen erzeugt, um dadurch das Wesen einer chemischen Verbindung zu erkennen. Laurent stellt Verbindungen her, um Verbindungen zu haben oder um sie classificiren zu können. Berzelius und seine Nachfolger stehen zu Laurent und zu seinen Nachbetern in demselben Verhältniss wie die Physiologen der heutigen Botanik zu den Linnéisten oder Floristen?).

Von seiner Eintheilung behauptet Laurent, dass sie zwar nicht den zukünftigen Stand der Wissenschaft darstelle — wie bescheiden! — wohl aber, dass sie fähig sei, sich den neuen Thatsachen anzupassen:

„La classification que je présente aujourd'hui n'est pas, je le crois, le résultat d'un aperçu rapide et passager. J'y travaille depuis plusieurs années; je l'ai graduellement développée et modifiée, mais toujours en travaillant sur la même base. Je ne la donne cependant pas comme un plan définitif, représentant l'état futur de la science, mais comme exprimant simplement son état actuel et comme susceptible de se modifier graduellement pour s'adapter aux nouveaux faits.“

Die gegenwärtige Eintheilung genügt Laurent nicht; er erläutert dies an dem ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens*, welches man den verschiedensten Classen einordnen könne:

„Dans presque tous les Traités de chimie, les acides sont rangés dans une classe. Celle-ci se divise en acides azotés, non azotés, artificiels, naturels etc. Une autre classe renferme les bases, une autre les essences, une autre les corps gras. Les matières colorantes, les résines, les éthers, les produits de l'action du feu, de la putréfaction, de l'acide nitrique etc., sont rangés dans autant de classes particulières.

Si nous considérons l'huile de Gaultheria comme une essence, nous la rangerons dans la seconde classe; comme acide, nous la rangerons dans la première. En qualité de produit naturel, nous la classerons dans la première sous-division; mais, attendu qu'on peut la préparer artificiellement, on peut la mettre dans la seconde sous-division. Considérée comme un sel de méthyle, nous la placerons dans les éthers.

Si, comme quelques auteurs, nous rangerons dans un même groupe les corps qui s'obtiennent les uns par les autres, l'huile de Gaultheria devra se mettre, soit après l'indigo dans les matières colorantes, soit après la salicine, soit encore après l'esprit-de-bois, au milieu des produits pyrogénés du bois. Il en est de même de l'acide picrique, que l'on peut mettre à côté de la soie ou de la houille, à côté de l'indigo ou de la créosote.

Veut-on suivre rigoureusement un principe de classification dans toutes ses conséquences, mettre, par exemple, tous les acides dans une classe, toutes les bases dans une autre, toutes les matières colorantes dans une troisième etc. Qu'apprenons-nous à l'aide de ce système? qu'un acide est un acide; qu'une base est une base; qu'une matière colorante colore, et rien de plus.“

Es liegt etwas Wahres in dem Bilde, welches Laurent hier aufrollt: in den damaligen Lehrbüchern mochte die Classification noch etwas bunter aussehen, wie in den heutigen. Gleichwohl aber führt die objective Prüfung der angeführten That-sachen nicht zu einer Laurent'schen Classification. Laurent hat vergessen, sich die Frage vorzulegen, von welchen Momenten eine Eintheilung bestimmt werde. Ich will versuchen, dies an einem allgemeineren Beispiel nachzuweisen.

Im Jahre 1811 sprach Berzelius es als ein Merkmal der anorganischen Verbindungen aus, dass sie stets eine binäre Gliederung zeigten, während die organischen Verbindungen ternär und quaternär zusammengesetzt seien. Das Sumpfgas und das ölbildende Gas rechnete man deshalb als aus nur zwei Elementen bestehend zu den anorganischen Verbindungen. Das in den Pflanzen erzeugte Terpentinöl sowie das Erdöl betrachtete man dagegen als organische Verbindungen. Nun zeigte 1817 Saussure, dass ersteres nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe. Dasselbe zeigte 1818 Houton-Labillardière für das Erdöl. Das unterscheidende Merkmal war damit hinfällig geworden.

Vom Jahre 1818 an überträgt Berzelius die auf dem Boden der anorganischen Chemie gewonnenen Vorstellungen auch auf die organische: er sucht auch hier eine binäre Gliederung nachzuweisen; so definirt er z. B. alle anorganischen Sauerstoffverbindungen enthalten ein einfaches Radical (Element), alle organischen sind Verbindungen eines zusammengesetzten Radicals mit Sauerstoff; Säuren mit zusammengesetztem Radical sind identisch mit Säuren organischen Ursprungs. Die Entdeckung des Cyans durch Gay-Lussac 1815 als eines Atomcomplexes, welcher nach Art der Elemente von einer Verbindung in die andere übertragen werden kann, hatte diese Vorstellung entwickelt.

Im Jahre 1832 veröffentlichten Wöhler und Liebig ihre Untersuchungen über das Bittermandelöl und die Benzoesäure; sie nahmen darin ein sauerstoffhaltiges Radical, das Benzoyl, an; der Begriff Radical war damit erweitert und zugleich befestigt, Berzelius und Liebig definirten nun die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale⁴⁾. Als man später in der anorganischen Chemie, namentlich unter dem Einfluss der Typentheorie, ebenfalls Radicale annahm, wurde der Begriff Radicale so erweitert, dass er zur Unterscheidung der organischen von der anorganischen Chemie nicht mehr genügte. Man bezeichnet jetzt die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, die anorganische als die Chemie der übrigen Elemente.

Was ist daraus zu sehen? Dass die unterscheidenden Merkmale, deren Zusammenfassung ein System bilden, keine absoluten sind, sondern schwankende, die mit der Ausbildung der Wissenschaft sich verändern. Wenn also Laurent versprach, ein System zu schaffen, welches sich allen neuen Thatsachen anpassen könnte, so hat er sich nicht allein in der Leistungsfähigkeit seines Systems, sondern der Systeme überhaupt getäuscht. Ein einziger Blick auf die Geschichte der Wissenschaft hätte ihn darüber belehren müssen. Ein System ist nicht ein äusserliches Ding, sondern hat den Charakter seiner Zeit zu tragen.

Ein einziger neuer Gesichtspunkt eingeführt, und eine Classe oder Unterabtheilung verschwindet; keinem Chemiker wird es heute mehr einfallen, zwei sonst zusammengehörige Verbindungen desshalb zu trennen, weil die eine nur als Naturproduct bekannt ist, die andere künstlich dargestellt wurde; die schon im Jahre 1828 durch Wöhler gelungene Herstellung des Harnstoffs bewies, dass die Abstammung als Eintheilungsmerkmal unwesentlich ist. Im Uebrigen übertreibt Laurent. Welcher Chemiker und aus welchem Grunde könnte das salicylsaure Methyloxyd dem Indigo anreihen? Etwa desshalb, weil der Indigo bei dem Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure bildet? Da könnte man ja auch die Kohlensäure und das Ammoniak erst nach dem Harnstoffe betrachten. Ebenso wenig wird man das salicylsaure Methyloxyd in Mitte der empyreumatischen Producte des Holzes versetzen können; denn sowie die Natur des Methylalkoholes erkannt war — wir verdanken dieses den Arbeiten Dumas' und Peligot's 1835 — war ihm auch seine natürliche Stellung angewiesen. Die durch trockene Destillation entstandenen Producte hat man immer nur so lange zusammengestellt, als man über ihre Natur nicht im Klaren war. Die Abstammung ist und war niemals ein wesentliches Eintheilungsprincip.

Wenn Laurent dagegen die Eintheilung der Verbindungen in Säuren, Basen u. s. w. als unwesentlich erachtet, weil man daraus nichts weiter lerne, als dass eine Säure eine Säure u. s. w.

ist, so beweist dies nur treffend, wie sehr ihm die Eigenschaften eines Systematikers abgehen. Es ist dies gerade der wichtigste und einschneidendste Unterschied. Folgende Stelle unseres Historikers Kopp erläutert dies zur Genüge: „In wenigen Abschnitten der Chemie zeigt sich eine Aufeinanderfolge so entgegengesetzter und widersprechender Ansichten, als in denen über Säure, Alkali und Salz. Die Eintheilung dieser Körper, die Feststellung der Merkmale einer jeden Classe, die Frage nach der Entstehung derselben, die Erforschung der Ursachen, auf welchen die auszeichnenden Eigenschaften jeder Classe beruhen, beschäftigte die Chemiker lange und vielfach; jeder Schritt, welcher in der theoretischen Erkenntniß dieser Substanzen vorwärts gethan wurde, musste durch harten Kampf gegen lange gehegte Vorurtheile erstritten werden, und als das Resultat aller dieser Bemühungen sehen wir jetzt, dass in Betreff der wichtigsten Fragen heute noch keine definitive Entscheidung erfolgt ist, dass stets nur Widersprüche sich erhoben und geltend zu machen wussten, so oft man auch über die bedeutendsten theoretischen Probleme zu ganz befriedigend scheinenden Ansichten gekommen zu sein glaubte⁸⁾.“

Freilich kann man nicht den Säuren und Basen als eine gleichwerthige Classe die Farbstoffe anreihen; denn der Begriff der letzteren ist zunächst kein aus chemischen Thatsachen geschöpfter, sondern ein aus der Anwendung hervorgegangener. Stellt deshalb ein Systematiker eine solche Classe auf, so wechselt er das Eintheilungsprincip und es kommen dann Stoffe nebeneinander zu stehen, die durch ihre chemische Natur getrennt sind. Manche Farbstoffe sind Glykoside, andere sind Säuren, wieder andere Basen oder Salze oder auch indifferente Stoffe. Uebrigens kann auch eine solche Classe aus praktischen Gründen als zulässig erachtet werden: man vereint eben dann dort diejenigen färbenden Substanzen, deren chemische Natur noch nicht aufgehellet ist. Immer aber geht hervor, dass die Systematik von der Entwicklung nicht zu trennen ist.

Vollständig unklar wird Laurent in dem Folgenden:

14 *Chemische Classification Laurent's.*

„Lorsqu'un naturaliste nous dit qu'une espèce qu'il vient de découvrir doit être rangée parmi les animaux mammifères, ce seul mot équivaut pour nous à une description détaillée. Nous savons non seulement qu'il a des mamelles, mais qu'il a une colonne vertébrale, le sang rouge et chaud, un coeur double, deux yeux, deux oreilles etc.

Il n'en est pas de même des classifications chimiques, elles nous apprennent uniquement ce qu'exprime le sens littéral du titre.“

Wie, bilden nicht die Säugethiere eine so natürliche Classe in der Zoologie, wie die Säuren in der Chemie; ist nicht in beiden Fällen durch die blosse Bezeichnung die Natur der beiden Classen bis zu einem gewissen Grade allgemein bestimmt? Wenn nun in dem Begriffe Säugethier mehr Merkmale enthalten sind, wie in dem Begriffe Säure, hört dadurch die Berechtigung des letztern auf; oder sollen wir nicht vielmehr bemüht sein, denselben zu einem inhaltsvollern zu gestalten? Hat der Chemiker bei seiner Eintheilung etwas anderes in das Auge zu fassen als der Zoologe, der das zusammenstellt, was zusammengehört? Laurent behauptet das:

„Le principe qui domine dans les classifications des autres sciences consiste à rapprocher les corps suivant leur ressemblance. Voyons si ce principe est applicable à une classification chimique, et s'il est permis de placer l'un à côté de l'autre les corps qui se ressemblent le plus.

La plupart des substances chimiques ont, pour ainsi dire, une double face, et, selon celle de ces deux faces que l'on prend comme terme de comparaison, l'on est forcé de choisir entre deux classes tout à fait opposées. Prenons comme exemple le sulfate de potassium. Envisagé comme un composé sulfurique, on doit le placer à côté des sulfates sodique, lithique etc. Considéré comme un sel de potassium, il faudra le ranger parmi les combinaisons de ce métal, à côté du séléniate, du tellurate etc. Mais alors il se trouve considérablement éloigné des sulfates de sodium, de lithium, de barium etc.

Ces considérations m'ont amené à me demander si le caractère de ressemblance est véritablement celui qui possède la plus grande valeur en chimie."

Dies ist der Grund, warum nach Laurent die Verbindungen nicht nach ihrer Aehnlichkeit zusammengestellt werden dürfen; Niemand sieht ihn ein: denn, wenn man zwei gebahnte Wege gehen kann, ist es dann verständig, aus ganz unklaren Gründen einen ungebahnten zu suchen, der in die Irre führen kann? Berzelius hat in seinem mustergültigen Lehrbuche die Säuren und Basen getrennt betrachtet; erstere im Anschluss an die Metalloide, letztere im Anschluss an die Metalle; er giebt hierauf eine allgemeine Charakteristik der Salze nach ihrem negativen Bestandtheil, um dann zur speciellen Beschreibung der Salze überzugehen. In alle Lehrbücher ist mit unwesentlichen Modificationen diese Anordnung des Stoffes übergegangen und sie hat sich stets bewährt. Eine Classification kann ja gegenwärtig nichts anderes anstreben, als die chemischen Verbindungen übersichtlich und nach einem einheitlichen Plan zusammenzustellen. Ob man die Säuren mit ihren Salzen oder die Basen mit ihren Salzen zusammenstellt, oder Säuren und Basen getrennt betrachtet: das ist eine vollständig gleichgültige Sache.

Was Laurent von Gründen anführt, welche der Chemie selbst entnommen sind und welche die Nothwendigkeit einer Classification darthun sollen, findet sich in dem Vorstehenden angeführt und auf seine Stichhaltigkeit geprüft; dieselben sind nicht der Art, dass sie uns mit seinem Vorgehen befreunden konnten; manche derselben lassen sogar ersehen, dass ihm alle Eigenschaften eines Systematikers abgehen. Laurent scheint das auch gefühlt zu haben; er sucht nun seine unklaren chemischen Begriffe durch Bilder oder Fictionen zu ergänzen, die er anderen Wissenschaften andichtet; so sagt er:

"Qu'on me permette de supposer, pour un instant, que les espèces du règne végétal ont été fractionnées de manière que leurs diverses parties, racine, tige, bourgeon, feuilles, pétales, étamines et graines, se trouvent dispersées à la surface du globe. Un botaniste ira-t-il ramasser tous les racines pour les

mettre dans une même classe, ranger toutes les feuilles dans une autre, toutes les étamines dans une troisième? Non, sans doute, car l'observation et la culture lui apprendront que certaines tiges engendrent certaines bourgeons et certaines feuilles, que ces feuilles se modifient et se transforment en feuilles calicinales, étamines ou carpelles d'une certaine nature, que ces carpelles engendrent des graines d'une structure spéciale qui, à leur tour, reproduisent la tige et les autres organes. Il serait nécessairement conduit à grouper en un seul tous ces êtres en apparence si disparates; or c'est précisément ce qu'a fait la nature dans la création des espèces végétales."

Hier zeigt sich nun das scholastische Element in Laurent auf das augenscheinlichste. Würden wir statt vollständiger Pflanzen nur Wurzeln, Stämme, Knospen, Blumenblätter, Staubblätter u. s. w. getrennt vorfinden, so würden wir wahrscheinlich diese verschiedenen Organe als verschiedene Pflanzen auffassen und wohl auch aufzufassen haben; es würde uns nicht einfallen, sie zusammenzufassen und daraus eine Pflanze, so wie wir sie kennen, zu construiren. Freilich würde das Laurent nicht gelten lassen; denn er will eben seine grundlose Fiction mit den wirklichen Verhältnissen zusammengereimt wissen. Seine Fragestellung ist allgemein und kurz die: wie würden wir zu entscheiden haben, wenn ein möglicher Fall mit einem unmöglichen zusammenträfe? Fragen der Art aber zu entscheiden ist nicht Aufgabe der Naturwissenschaft, sondern der Scholastik; wir entziehen uns der Beantwortung, indem wir die Frage selbst als eine ungereimte, sinnlose zurückweisen. Im Uebrigen hat die Natur sehr weise gehandelt, dass sie nicht auf Naturforscher von dem Schlage Laurent's gewartet, sondern dass sie selbst die Pflanzenorgane zu einer Pflanze vereinigt hat; dieselben würden es sicher gemacht haben, wie jener Bauer; und nimmermehr würden wir ruhen in dem Schatten einer deutschen Eiche — aus Furcht, von den darauf hängenden Kürbisen erschlagen zu werden.

Unter dem Einflusse einer so verschrobenen Vorstellung schreibt nun Laurent weiter:

Je me suis demandé s'il ne serait pas conforme au véritable esprit de la science de grouper les substances chimiques en agrégations dont les diverses parties, disparates au premier coup d'oeil, mais s'engendrant réciproquement, représenteraient, dans leur ensemble (qu'on me passe l'expression) de véritables arbres chimiques.

Supposons notre arbre chimique constitué, il est évident que certaines parties qui le composent n'ayant pas plus de ressemblance entre elles qu'une feuille de chêne n'en a avec un gland, l'étude de cet arbre sera assez difficile, puisque, après avoir étudié un objet, nous passerons à une autre, avec lequel il n'a souvent qu'un rapport de filiation. Mais l'étude de notre premier arbre une fois achevée, si nous plaçons à côté de lui l'arbre auquel il ressemble le plus, l'étude de celui-ci deviendra très-facile; car, pour ne pas sortir de notre comparaison, nous savons déjà ce que c'est qu'une tige, un bourgeon, une feuille etc., et comment ces parties se métamorphosent les unes dans les autres.

Le principe de la génération mutuelle une fois posé pour une classification chimique, je dois m'expliquer sur ce que j'entends par génération chimique.

Lorsque l'on traite un composé par certains agents, il peut y avoir ou generation, ou destruction. Il y a génération quand un corps provient d'un autre corps et peut, à son tour, engendrer celui-ci; tel est l'acide acétique qui donne de l'acide chloracétique avec lequel on peut refaire l'acide acétique. Il y a destruction dans le cas contraire: ainsi la benzine est un produit de destruction de l'acide benzoïque.

Die Vorstellungen, die nun Laurent hier entwickelt, sind nun in so hohem Grade verworren, dass es vielleicht eine vergebliche Mühe ist nachweisen zu wollen, in welcher eigenthümlicher Weise sie sich in seinem Gehirne zusammengeknäult haben. Vorhin haben wir gesehen, dass die Körper der Chemie nach ihrer Aehnlichkeit nicht vereint werden dürfen. Er fingirt nun eine Pflanzenwelt, in welcher die Organe jeder einzelnen Pflanze zerstreut sind, und meint nun durch Beobachtung und

18 Chemische Classification Laurent's.

durch Cultur würde man finden, dass gewisse Samenkörner u. a. w. gewisse Stämme und die anderen Organe hervorbringen; das nennt nun Laurent Generation.

Nun sehen wir aber in der Natur, dass aus Gleichem immer nur Gleiches hervorgeht, niemals Ungleiches aus Ungleichem; aus einer Eichel entspriest immer nur ein Eichbaum, niemals eine Buche, aus einem Kürbiskern immer nur ein Kürbis und niemals eine Banane. Die Generation als Eintheilungsprincip gesetzt wird also genau dazu führen, Gleiches zu Gleichem und Aehnliches zu Aehnlichem zu stellen und somit zu dem, was Laurent in der Chemie nicht gelten lassen will.

Es ist also eine bloße Täuschung, wenn man glaubt, Laurent denke bei seinen Bildern oder Abstractionen im Sinne der Wissenschaft, welcher er sie entlehnt. Laurent sucht in der That nur nach einem Wort, um damit einen fremden oder unklaren Begriff einzuschwärzen; es ist wohl zuzugeben, dass dies nicht aus Absicht, sondern aus Unwissenheit oder Unklarheit geschieht.

Generation im Sinne der Zoologie oder Botanik ist nun etwas total Verschiedenes von dem, was der Chemiker darunter verstehen kann; erstere lehrt, dass aus Gleichem immer nur Gleiches oder wenigstens nur Aehnliches, im Sinne der Descendenztheorie, entsteht. Durch chemische Einwirkung entsteht aber aus Gleichem Ungleiches; so entsteht aus dem Alkohol durch Oxydation Essigsäure, eine Verbindung, die von ersterer ihrem ganzen Wesen nach verschieden ist; dennoch wird Laurent das eine Generation nennen, er rechnet beide zu demselben *arbre chimique*.

Je armseliger und ungereimter sich nun die Hypothesen Laurent's bei näherer Besichtigung erweisen, um so fruchtbarer zeigt sich seine Phantasie, neue zu erfinden. So sagt er einige Zeilen weiter:

Que l'on me permette de poursuivre la comparaison que j'admettais tout à l'heure. Je demanderai si, indépendamment de la génération ou de la métamorphose, un botaniste ne pourrait pas reconnaître que deux parties isolées, une feuille et un

pétale, par exemple, appartiennent à une même plante. La chose serait sans tout difficile aujourd'hui; mais ne peut-on pas pressentir que, à l'aide d'une dissection plus parfaite, on pourra parvenir un jour à reconnaître que toutes les parties d'une même plante renferment quelque chose de commun, un embryon, une cellule mère, dont la présence dans tous les organes permettra de concevoir, pourquoi tous ces organes peuvent se métamorphoser les uns dans les autres.

Was Laurent hier unter der Mutterzelle versteht, ist unschwer zu ersehen: es ist nichts anderes als ein materialistisch gefasster Ausdruck für Pflanzenseele; er versteht darunter ein bildendes Princip, welches allen Organen derselben Pflanze gemeinsam ist. Auch hier knüpft Laurent wieder nur zum Scheine an die damaligen Resultate der physiologischen oder anatomischen Botanik an; in Wirklichkeit ist seine cellule mère nichts anderes als das *cor Caesalpini*⁹⁾; und handelt es sich auch hier nur wieder um die Einführung eines neuen Wortes, dessen Begriff Laurent aus chemischen Thatsachen nicht zu begründen vermag. Die nächsten Zeilen lassen hierüber keinen Zweifel bestehen.

Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, j'ai cherché s'il n'existerait pas dans toutes les parties d'un même arbre chimique quelque chose d'analogue à cette cellule mère, en un mot, un noyau commun à tous les composés d'une même série; noyau qui permettrait de concevoir pourquoi ces composés peuvent s'engendrer réciproquement.

Die chemische Welt aber, die damals sich in vollem Flusse der classischen Periode befand, die erleuchtet und genährt wurde von dem Lichte, das ein Berzelius, ein Liebig, ein Gay-Lussac und andere Forscher ersten Ranges ausstrahlten, konnte solche Speculationen als nichts anderes ansehen, als was sie waren — als Träumereien; Laurent weiss das und es scheint ihm eine Art Genugthuung zu bereiten, sich in offenem Widerspruch mit derselben zu befinden; so sagt er mit anerkennenswerther Offenheit:

„Depuis dix ans que je poursuis cette idee, j'ai constamment vu les faits venir peu à peu l'appuyer; cependant, jusqu'à ce jour, on l'a regardée comme une rêverie digne d'accompagner les idées que j'ai émises sur le rôle, que les corps halogènes jouent dans les composés organiques; mais j'espère qu'elle aura le même sort que ces dernières.“

Die Existenz der Kerne, die auf der so unklaren Vorstellung fusst, welche er sich von der Pflanzenzelle gebildet hatte, auf chemische Thatsachen zu gründen, hat Laurent meines Wissens niemals versucht. In der vorliegenden Abhandlung entzieht er sich dieser Pflicht durch folgende Phrase:

„En tout cas comme il ne s'agit pas maintenant de prouver l'existence de ces noyaux, mais seulement d'exposer un systeme, je supposerai, pour un instant, que l'on reconnait leur existence.“

Aber allgemein bekannt ist, wie er den Begriff der noyaux durch ein „geometrisches“ Bild zu versinnlichen suchte. Es ist das folgende; Laurent gab es in seiner thèse de docteur, welche er am 20. December 1837 vor Dumas, Dulong, Beudant und Despretz vertheidigte. Was Laurent damals als radical bezeichnete, nannte er später noyau. Er sagt:

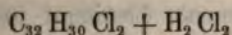
„Pour mieux faire comprendre ma théorie, je traduirai ma pensée par une figure géométrique. Que l'on imagine un prisme droit à 16 pans, dont chaque base aurait par consequent 16 angles solides et 16 arêtes; plaçons à chaque angle une molécule de carbone, et au milieu de chaque arête des bases une molécule d'hydrogène; ce prisme représentera le radical fondamental ou $C_3, H_{3,2}$. Suspendons au-dessus de chaque base des molécules d'eau, nous aurons un prisme terminé par des espèces de pyramide; la formule du nouveau corps sera $C_3, H_{3,2} + 2 H_2 O$.

„Par certaines réactions on pourra, comme en cristallographie, cliver le cristal, c'est-à-dire lui enlever les pyramides ou son eau, pour le ramener à la forme primitive ou fondamentale.

„Mettons en présence du radical fondamental de l'oxygène ou du chlore: celui-ci ayant beaucoup d'affinité pour l'hydrogène en enlèvera une molécule: le prisme privé d'une arête se détruirait

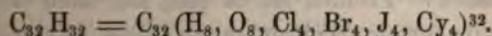
si l'on ne mettait à la place de celle-ci une arête équivalente, soit d'oxygène, soit de chlore, d'azote etc. On aura donc encore un prisme à 16 pans (radical dérivé) dans lequel le nombre des angles solides (atomes de carbone) sera à celui des arêtes (atomes de chlore et d'hydrogène) comme 32 : 32.

„L'oxygène ou le chlore qui ont enlevé l'hydrogène ont formé de l'eau ou de l'acide hydrochlorique; ceux-ci peuvent ou se dégager ou se suspendre en pyramides au-dessus du prisme dérivé; par le clivage, on pourra enlever ces pyramides; c'est-à-dire que par la potasse, par exemple, on pourra enlever la pyramide d'acide hydro-chlorique; mais cet alcali ne pourra s'emparer du chlore qui est dans le prisme, ou bien, s'il le peut, il faudra nécessairement remettre à sa place un autre arête ou un autre équivalent



qui peut être enlevé sans substitution.

„Enfin, on peut imaginer un prisme (radical dérivé) qui, pour 32 angles de carbone, renfermerait 8 arêtes d'hydrogène, 8 d'oxygène, 4 de chlore, 4 de brome, 4 d'iode et 4 de cyanogène. Sa forme et sa formule seraient toujours semblables à celle du radical fondamental:



Auch dieses Bild ist, nur geometrisch oder krystallographisch genommen, mangelhaft gedacht; denn ein Prisma mit 16 Seiten, dessen Ecken und Kanten durch Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in der angegebenen Weise gebildet sind, kann nicht in Combination treten mit einer Pyramide, die nur aus einem oder zwei Molecülen Wasser gebildet ist; wir müssen fordern, dass diese Pyramide analog dem Prisma construiert ist. Ueberhaupt sind die Gesetze, welche die Combinationsfähigkeit der Krystallformen beherrschen, ganz bestimmte und nicht so dehnbare, wie es die Laurent'sche Theorie erfordern würde. Laurent hätte sich darüber am besten Rath erholen können in den Werken seines grossen Landsmannes Hauy, der das Gesetz der Symmetrie und das der Axenveränderung entdeckt hat.

Alle Gründe, mit welchen Laurent seine Classification zu motiviren sucht, sind also nicht der Chemie, sondern anderen Wissenschaften entnommen; aber sie sind niemals in dem Geiste dieser gedacht; man ziehe irgend eine Consequenz daraus und man wird finden, dass Laurent sich darunter etwas ganz anderes vorgestellt hat. Aber selbst wenn seine Analogien richtig, scharf und bestimmt gefasst wären, so wäre noch lange nicht das Verfahren Laurent's gerechtfertigt. Die Wissenschaften haben verschiedene Gesichtspunkte, verschiedene Bestrebungen, verschiedenes Alter und in Folge dessen verschiedene Entwicklung; was also für die eine von fundamentaler Bedeutung ist, kann — und ist es wohl in den meisten Fällen — für die andere nebensächlich sein. Es ist deshalb stets darauf zu sehen, dass eine Wissenschaft nur durch die in ihr liegenden, sie ausmachenden Momente bestimmt werde. Laurent hat dies völlig verkannt.

Unrichtig aber ist es, wenn behauptet wird, die Kerntheorie sei aus der Radicaltheorie hervorgegangen; nur liege darin eine wesentliche Umgestaltung der letztern¹⁰⁾. Laurent begründet seine Theorie überhaupt nicht durch chemische Vorstellungen; wie sollte er dazu kommen, sich durch die Radicaltheorie beeinflussen zu lassen? Freilich ist es eine auf allen Gebieten des Wissens zu machende Wahrnehmung, dass unklaren Köpfen, welche durch glückliche Zufälligkeiten eine ihren wahren Werth beträchtlich übersteigende Bedeutung gewonnen haben, Ansichten unterlegt und anraisonnirt werden, von denen das unbefangene Auge nichts wahrnimmt. Man glaubt, geblendet durch den falschen Glanz ihres Namens, dort etwas suchen zu müssen, wo in Wirklichkeit nichts zu finden ist.

Uebrigens hat die heute maassgebende Beurtheilung Laurent's noch einen andern Grund. Er ist dieser: die sogenannten modernen Theorien enthalten Elemente der scholastischen Denkweise Laurent's und Dumas', aber eingeschränkt und gemildert durch gleichzeitige Aufnahme der richtigen Vorstellungen der Classiker. An die Geschichtsschreibung trat deshalb unbewusst die Nothwendigkeit heran, den Hiatus, der zwischen

den beiden Richtungen herrscht, zu dämpfen; man erreichte dies, indem man dieselben in einen organischen Zusammenhang zu bringen suchte.

Die Classification und eingehende Entwicklung der Theorie Laurent's übergehe ich. Damit man aber nicht glaube, dass ich mich hier eines Unterschleifes schuldig mache, dass ich etwas vorenthalte, was geeignet wäre, meine Behauptungen zu erschüttern, so will ich hier Herrn Wurtz sprechen lassen, der gewiss über Laurent, als dem Mitgründer der französischen Richtung, das bestmögliche Urtheil gefällt haben wird. Herr Wurtz sagt:

„Die Kerntheorie ist der weitgreifendste Gedanke Laurent's. Sie bot ein Mittel dar, eine grosse Anzahl organischer Verbindungen in Gruppen zu ordnen, und Laurent hat dieses vortreffliche Mittel zur Classification in seiner Lehre nicht übersehen und nicht unbenutzt gelassen. Er ordnete die Körper nach Reihen, einem wichtigen Begriff, der hier zum ersten Mal auftritt. Eine Reihe umfasste alle Körper, in denen ein bestimmtes Stammradical oder eins seiner Derivate enthalten ist. Aber unter der Gesamtheit dieser Körper gilt es Sonderungen zu treffen.“

Diese Sonderungen hat aber Laurent nicht gemacht; man denke nur an sein Bild von der cellule mère oder dem arbre chimique. Es ist das nur eine Interpolation des Herrn Wurtz. Dann weiter:

„Obwohl sie ein gemeinsames Band in ihrer Zusammensetzung haben, können sie doch durch die Natur des Radicals verschieden sein, je nachdem dasselbe ein Stammradical oder abgeleitetes Radical ist, sowie auch durch die Zahl und die Natur der Atome, die zum Radical hinzugekommen sind. Sie sind also durch den Typus, dem sie angehören und natürlich auch durch Verhalten und Wirkungsweise verschieden.“

Auch hier interpolirt Herr Wurtz ganz willkürlich; er ist beeinflusst durch die richtigen Vorstellungen Berzelius', von denen Laurent vollständig frei ist. Entsteht durch chemische Einwirkung, durch Oxydation aus einer Basis eine Säure, so

24 Chemische Classification Laurent's.

wird Laurent zwischen diesen beiden Verbindungen keinen weitem Unterschied machen, als der Botaniker macht zwischen einer weissen und einer gelben Rose. Zum Beweise citire ich die folgende Stelle:

„Mais à chaque type de tableau précédent, pris comme exemple, nous pourrions rattacher une foule d'espèces et de variétés différentes. Pour cela, nous serons obligé de prendre le contre-pied de ce que font les chimistes, nous réunirons ce qu'ils séparent, et nous séparerons ce qu'ils réunissent. Nous imiterons les botanistes, qui rangent dans l'espèce Rose, la rose blanche, la rose jaune, la rose panachée, et n'attachent aucune importance aux couleurs des pétales, quoique ces couleurs puissent être formées de composés chimiques très-différents les uns des autres, c'est-à-dire que nous accorderons plus d'importance au nombre et à l'arrangement des atomes qu'à leur nature.“

Hier ist offenbar jede Vorstellung von dem Einflusse, den die Natur der Atome auf eine Verbindung ausübt, verschwunden. Der noyau bestimmt alles; die Atome, die zu dem noyau hinzutreten, verhalten sich nur wie der Ast zu dem Stamme; eine Ansicht freilich, die den Chemikern der damaligen Zeit wie Wahnsinn vorkommen musste. Die folgende Stelle aber lässt gar keinen Zweifel aufkommen, dass Laurent es so genommen hat:

„Je réunis dans une même série tous les corps qui, s'engendrant les uns par les autres, renferment le même carbure d'hydrogène; je constitue ainsi un petit arbre chimique ou un tableau qui comprend cinq types fondamentaux. Soit $C_{30}H_{20}$, ce carbure d'hydrogène; on a:

- 1^o type. Le noyau fondamental $C_{30}H_{20}$.
- 2^o type. Le protogénide fondamental . . $C_{30}H_{20} + O_2$.
- 3^o type. Le sel monobasique fondamental $C_{30}H_{20} + O_4$.
- 4^o type. Le sel bibasique fondamental . $C_{30}H_{20} + O_6$.
- 5^o type. Le prometallide fondamental . . $C_{30}\frac{H_{20}}{H}$.“

Die Kerne selbst sind nur verschieden durch ihren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Laurent meint es in vollkommenem Ernste, dass nur die Zahl und die Anordnung der Atome das die Verbindungen Charakterisirende sei und es ist nur eine Distinction, welche aus der classischen Schule stammt, wenn man auch von der Natur der Radicale, von der Natur der Atome als etwas die Verbindung Bestimmendes spricht.

Trotz dieser Interpolationen kommt aber Wurtz in seinem Urtheil über den Werth der Laurent'schen Theorie zu demselben Resultate als ich; verschieden sind wir nur in dem Ausdrucke: ich spreche unumwunden und klar aus, was Wurtz verhüllt und beschränkt durch Rücksichten landsmannschaftlicher und congenialer Natur ausdrückt. Wurtz sagt:

„Es lässt sich daher für jede Reihe eine gewisse Zahl von Typen aufstellen, die bei allen übrigen wiederkehren. In der Erfindung dieser Typen hat Laurent sich scharfsinnig und fruchtbar, vielleicht zu fruchtbar bewiesen. Einige dieser Typen, die gewisse Verhaltungsweisen bezeichnen, sind geblieben, andere sind der Vergessenheit anheim gefallen. Noch heute reden wir von Anhydriden, Amidon, Imiden, Amidsäuren, Aldehyden; aber wer denkt noch an Analcide, Halyde, Camphide, Protogenide u. s. w.? Diese Worte sind aus der wissenschaftlichen Sprache verschwunden, denn was sie bezeichneten, war nicht der Erhaltung werth.

„Laurent's Classification, deren Grundlagen wir überblickt haben, war also nur ein genialer Versuch, wie seine Kerntheorie nur als eine vorzeitige Bemühung zu betrachten ist“¹¹⁾.

Der Begriff Element ist bei Laurent, wie wir gesehen haben, vollständig verflüchtigt in den Nebel seiner Classification. Nicht besser ergeht es dem Begriffe Atom. So sagt er:

„Je crois devoir rappeler que toutes mes formules représentent constamment 4 volumes de vapeur, et que j'admets que les atomes sont divisibles en elements dont le nombre et le mode de reunion peuvent faire que le même corps simple se présente tantôt avec certaines

propriétés, tantôt avec d'autres; qu'il entre dans les corps composés, tantôt avec un certain poids, tantôt avec un autre.

Laurent meint also die Anzahl der Elemente bedinge, dass ein Körper bald mit diesem, bald mit jenem Gewichte u. s. w. in eine Verbindung eintreten könne. Wir können aber von keiner Anzahl der Elemente sprechen, wenn wir nicht die Annahme gemacht haben, dass die Elemente sich nach Atomen verbinden, die ein bestimmtes, unveränderliches Gewicht besitzen. Tritt nun ein Körper mit zwei, drei u. s. w. Atomen in Verbindung, so hätte man nach Laurent nicht nothwendig, das zwei-, dreifache u. s. w. Atomgewicht dieses Atoms, sondern möglicherweise auch ein anderes!

Allgemeiner ausgedrückt wäre also nach Laurent $2 \cdot 2$ nicht immer = 4, sondern könnte auch sein = 3, 5, 6!

Ich frage: kann ein Chemiker sich in grösserer Unklarheit über das befinden, was das Fundament seiner Wissenschaft ausmacht, als Laurent?

Nachdem Kekulé in seinem Lehrbuche der organischen Chemie die Lehre Laurent's und Dumas' in der üblichen, verherrlichenden Weise entwickelt hat, bemerkt er, ich möchte fast sagen höhnend, Folgendes: „Indessen fuhr Berzelius fort, die neue Ansicht mit allen möglichen Mitteln zu bekämpfen. Um die neuentdeckten Thatsachen mit den alten Hypothesen in Uebereinstimmung zu bringen, erfand er mit beispielloser Fruchtbarkeit an Hypothesen für jeden neuen Körper neue Formeln; alle wurden in Paarlinge zerlegt, überall neue Radicale angenommen; fast jede neue Substanz enthielt ein neues Radical. Dabei hielt er ausführlichere Erwähnung der neuen Ansichten in seinem Jahresberichte nicht für der Mühe werth, „weil die Wissenschaft doch keinen Nutzen daraus ziehen würde; weil sie nur Interesse hätten für die blinden Anhänger der Theorie der Metalepsie, dieser wenig wahrscheinlichen Hypothese.“ Er anerkannte die Wichtigkeit der Thatsachen, bisweilen sogar Laurent's Geschick im Experimentiren, bedauerte aber dabei

den Zustand seines Gehirns und gab höchstens zu, dass hier und da eine klare Idee durch den Galimatias durchblicke¹²⁾.

Ich bin vollständig überzeugt, dass Berzelius so über Laurent gedacht und gesprochen hat, obwohl es mir noch nicht gelungen ist, die hier berührte Stelle aufzufinden; Berzelius konnte der Meinung eines so confusen Kopfes, der Laurent war, einen höhern Werth nicht beilegen. Aber um so betrübender erscheint der Versuch, einem Laurent auf Kosten eines Berzelius Weihrauch zu streuen; der Niedergang, in dem die chemische Forschung in unseren Tagen begriffen ist, konnte sich nicht treffender kennzeichnen.

Es waren von Lavoisier ab in erster Linie Berzelius' unsterbliche Leistungen, durch welche die Chemie eine geordnete, nach den Regeln der inductiven Forschung verfahrenende Wissenschaft geworden ist. Durch Laurent's und Dumas' Scholasticismus aber ist sie in falsche, unwissenschaftliche Bahnen gedrängt worden, ist sie das geworden, was man heute wohlwühnend¹³⁾ als moderne Chemie bezeichnet.

Anmerkungen.

¹⁾ An den Namen Schelling knüpfen sich für Philosophie und Naturwissenschaft die trübsten Erinnerungen. Schelling ist ohne Zweifel unter den ersten zu nennen, welche es zu Stande gebracht haben, dass die Philosophie bei den Naturforschern so in Misscredit gekommen ist. Kolbe erinnert in seinem Nachruf (Journal für praktische Chemie Bd. 116, S. 428 bis 458) daran, dass Liebig sich mit Schellingscher Philosophie befasst und dadurch zwei Jahre als verloren beklagt habe.

Unter den Philosophen der jüngst verflossenen Zeit waren es wohl Ludwig Feuerbach und sein Freund Christian Kapp, welche den verderblichen Einfluss Schelling's klar erkannten und gelegentlich brandmarkten. Kapp widmete ihm eine eingehende Schrift: Friedrich Wilhelm Joseph von Schelling. Ein Beitrag zur Geschichte des Tages von einem vieljährigen Beobachter, Leipzig 1843, O. Wiegand, und „drängte hier die verschiedenen Wandlungen des christlich gläubig gewordenen Hofphilosophen Friedrich Wilhelm's IV., seinen Abfall von sich selbst, den Humbug seiner angeblichen Vermittlung des Glaubens und Denkens, sowie endlich seine Plagiate aus Jacob Böhme zu einer zerschmetternden Anklage zusammen.“ (Briefwechsel zwischen Ludwig Feuerbach und Christian Kapp, von August Kapp, 1876, S. 11.)

Feuerbach dagegen konnte es niemals über sich gewinnen, Schelling einer eingehenden Würdigung zu unterziehen; er berührt ihn stets nur im Vorübergehen, so namentlich in der Vorrede zur 2. Auflage vom Wesen des Christenthums. Die „neuschellingsche“ Philosophie ist ihm dort die „Philosophie des bösen Gewissens, welche seit Jahren lichtscheu im Dunkeln schleicht, weil sie wohl weiss, dass der Tag ihrer Veröffentlichung der Tag ihrer Vernichtung ist — die Philosophie der lächerlichsten Eitelkeit, welche zu ihren Argumenten nur Namen und Titel hat — die theosophische Posse des philosophischen Cagliostro des neunzehnten Jahrhunderts, der stets nur blauen Dunst vorgemacht hat, nie gehalten, was er versprochen, nie bewiesen, was er behauptet.“

Die Gründe dieses Verhaltens Feuerbach's erfahren wir erst in seinem Briefe an K. Marx (Ludwig Feuerbach in seinem Briefwechsel und Nachlass von Karl Grün, 1874, Bd. I, S. 401). K. Marx hatte alles angewandt, um Feuerbach, „einen so schwer vom Innern zum Aeussern übergehenden Schriftsteller“, zu einer Charakteristik Schelling's zu veranlassen. Aber Feuerbach war namentlich damals „eine ernste, immanente Thätigkeit unerlässliches Bedürfniss“. „Es ist mir,“ sagt er weiter, „folglich psychologisch unmöglich, auf eine so wesenslose, eitle, transitorische Erscheinung, wie Schelling meinen inhaltsbedürftigen Geist zu richten. Wo nicht die äussere Nothwendigkeit mit der innern zusammenfällt, da kann ich nichts thun, nichts leisten. Wo ich keinen Gegenstand vor mir habe, da kann ich auch keinen Gegensatz bilden.“

„Aber zu einer Charakteristik Schelling's ist auch keine Nothwendigkeit vorhanden. Schelling verdankt seinen Ruhm lediglich seiner Jugend. Was Andere erst im Mannesalter erreichen mit Kampf und Mühe, das hatte er schon in der Jugend erreicht, aber eben deswegen auch seine Manneskraft erschöpft. Wenn Andere am Schluss ihres thatenreichen Lebens sagen konnten: was man in der Jugend wünscht, hat man im Alter die Fülle, so kann der Herr von Schelling umgekehrt sagen: Was ich im Alter wünsche, das hatte ich in der Jugend in Fülle — Ehre und was mehr ist als Ehre, Namen, das Vertrauen Anderer zu mir und meinem Talente.“

— — — — —
 „Was ist es nun aber, was Schelling noch heute eine scheinbare Bedeutung giebt? Ist er es selbst? Ach, man öffne seine Vorlesungen und man fällt in Ohnmacht vor dem Leichengeruch der Duns Scotischen Scholastik und Jacob Böhm'schen Theosophistik, dieser Nicht-Theosophie, sondern Theosophistik. Es ist der unlauterste und unsauberste Mischmasch von Scholastik, die nach dem Petrus Lombardus riecht, von Theosophismen. Darin liegt also die Kraft und Bedeutung Schelling's. Ausser ihm liegt sie — in denen liegt sie, die, um ihre politischen und kirchlichen Interessen, oder vielmehr Intriguen ins Werk zu setzen, irgend eines Namens eines Philosophen bedurften. Ausserdem würde Schelling noch ebenso — zu seinem Heile — im Dunkeln geblieben sein, wie er es in München war, höchstens in den unterthänigen Köpfen einiger Docenten seinen verwirrenden Spuk fortgetrieben haben.“

Das Uebrige des höchst interessanten Briefes bitte ich an Ort und Stelle nachzusehen.

Indess hat die letzte Gedenkfeier an Schelling satksam bewiesen, dass er längst aus dem Bewusstsein der Mitlebenden geschwunden ist. Wünschen wir, dass er auch aus ihrem Wesen geschwunden sei!

Wenn ich mir hier eine von meinem Gegenstand scheinbar so entfernt liegende Excursion erlaube, so hat dies doch nicht allein seinen Grund in der Verehrung, die ich L. Feuerbach zolle, sondern auch darin, weil ich eine Congenialität zwischen Schelling und manchen Heroen der modernen Chemie zu erkennen glaube. Jugendliche, der tiefern Begründung entbehrende Phantasien wurden auch von diesen auf den Markt geworfen; das männliche Alter wurde vielfach dazu verwendet, diese Jugendsünden zu rechtfertigen. Und mancher von ihnen wird am Abend seines Lebens ausrufen können: Was ich im Alter wünsche, das hatte ich in der Jugend in Fülle! *Nomina sunt odiosa.*

²⁾ Julius Sachs, Geschichte der Botanik vom 16. Jahrhundert bis 1880. 1875. Oldenbourg. S. 91.

³⁾ Wurtz, Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit. Uebersetzt von A. Oppenheim. S. 68.

⁴⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von Jacob Berzelius. Zwanzigster Jahrgang. 1841. S. 280.

⁵⁾ Zqr Ergänzung des Gesamtbildes von Dumas und Laurent sei es wenigstens in Form einer Anmerkung gestattet, die wesentlichen Punkte dieses Streites hervorzuheben; der Gegenstand desselben ist hinlänglich bekannt und besprochen; über die Rolle aber, welche die Combatanten spielen, kann man verschiedener Meinung sein.

Kopp berichtet hierüber Folgendes: „Unter entschiedener Anzweiflung der elektrochemischen Theorie und der Gültigkeit der auf sie gegründeten Vorstellungen über die Constitution der organischen Verbindungen legte Dumas damals (*Comptes rendus* T. VIII, p. 609) und ausführlicher 1840 (*Comptes rendus* T. 10, p. 149) — da unter Anerkennung, dass schon vor der Beibringung entscheidender experimentaler Beweise für die Identität der Rolle des Wasserstoffs und des substituierenden Chlors Laurent diese behauptet habe — in der nun von ihm entwickelten Lehre von den chemischen Typen die Substitutionstheorie im Wesentlichen in Uebereinstimmung damit dar, wie sie von Laurent aufgefasst worden war. Das ihm bezüglich der jetzt besser als früher gewürdigten Erkenntniss zukommende Verdienst glaubte dieser gegen Dumas in weitergehender Weise sich wahren zu sollen; und auch nachher noch stets, noch bei der Abfassung seiner letzten und erst nach seinem Tode veröffentlichten Schrift (*Methode de chimie*, Paris 1854, p. 241) war Laurent bestrebt, dass das die Substitutionstheorie eigentlich Ausmachende von ihm herrühre, dass dies von dem, auf was Dumas aufmerksam gemacht habe, wesentlich verschieden und nur das Wort Substitution der Angabe das Eine und das Andere gemeinsam gewesen sei.“ (Die Entwicklung der Chemie in der neuern Zeit von H. Kopp. S. 608.)

Auch Ladenburg meint: „Dumas benutzte Vieles bei der Aufhellung der Typentheorie und, obgleich er Laurent dabei citirte, so wurden doch Ansichten, welche unstreitig zuerst von diesem ausgesprochen waren, Dumas zugeschrieben. Freilich fanden sie auch durch die grössere

Autorität und Stellung, welche dieser besass, eher Anklang.“ (Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie. S. 157.)

Laurent erscheint also in diesem Genre der Chemie jedenfalls origineller als Dumas und man kann sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass der letztere die Arbeiten des erstern in einem Grade ausgenutzt und verwerthet hat, die ein wahrer Forscher vor seinem unverfälschten wissenschaftlichen Gewissen nicht verantworten könnte. Aber der Ernst dieser Sachlage gewinnt ein komisches Gesicht, wenn man sich vergegenwärtigt, dass Dumas der Meinung war, sich Diamanten angeeignet zu haben, während bei näherer Beachtigung sich diese als pierres de Strass erweisen.

Laurent hat sofort die Substitutionerscheinungen originell und im Gegensatz zur elektrochemischen Theorie erfasst; Dumas hat stets gezaudert, sich vielfach widersprochen und hat wahrscheinlich niemals vollständig mit der classischen Richtung gebrochen.

Laurent ist stets offen und entschieden in den Kampf für seine Ideen getreten; Dumas hat sich stets nach Art schwacher Seelen noch ein Thürchen offen gelassen. Wäre der Kampf zu Gunsten der Berzelius'schen Richtung entschieden worden, Dumas würde sich sofort in dem alten Fahrwasser wieder heimisch gefunden haben.

Laurent berührt trotz seiner grösseren Fehler sympathisch; Dumas stösst ab. Der Widerspruch in seinem Wesen, die Art, sich fremde Ideen anzueignen und zu verwerthen, lassen keine Theilnahme aufkommen.

Laurent starb früh, „von übermässiger Arbeit erschöpft“ und schwerlich hat ihm noch die Morgenröthe jenes Ruhmes gelächelt, der jetzt in so verschwenderischer und freigebiger Fülle auf sein Grab gehäuft wird.

Die Reclamation Laurent's bezieht sich auf die Abhandlung, welche Dumas unter dem Titel: „Memoire sur la loi des substitutions et la theorie des types“ der Akademie überreichte und welche in dem X. Bande der Comptes rendus S. 149 bis 178 aufgenommen wurde; es ist dieselbe, welche Berzelius einer ausgiebigen Kritik unterzogen hatte*). Die Reclamation Laurent's fand in demselben Bande S. 409 bis 417 Aufnahme. Laurent schreibt:

„Dans la séance du 3 février, M. Dumas a lu un Mémoire sur ce sujet: je reclame, et avec la conviction la plus profonde, comme m'appartenant, et n'appartenant qu'à moi seul, la plupart des idées qui y sont développées. Depuis cinq ans, j'ai présenté à l'Académie divers Mémoires dans lesquels je me suis efforcé des les faire triompher. Pendant ce temps, elles ont été viviment critiquées, dans le sein de l'Académie, par MM. Berzelius, Liebig et par M. Dumas lui même, qui les ont regardées comme bizarres, monstrueuses et exagérées: on a même contesté l'exactitude des mes analyses, qui, les appuyaient le plus fortement.“

So wie Dumas seine Theorie, besser seine empirische Regel, zuerst ausgesprochen hat, ist, nach der Behauptung Laurent's weder die Rede von dem Platz, den Sauerstoff oder Chlor in der neuen Verbindung ein-

*) Siehe „Grundlage der modernen Chemie“. S. 90.

nehmen, noch von der Rolle, welche diese Körper spielen, noch von der rationalen Formel, welche der neuen Verbindung zukommt, noch von der Bewahrung dessen, was Dumas chemischen und mechanischen Typ nennt u. s. w. Er habe als einer der ersten die Theorie Dumas' bekämpft; die zweite Regel sei gefallen und ihr Entdecker halte sie selbst nicht mehr aufrecht. Es bleibe nur noch die erste und es komme eben so oft vor, dass Substitutionen nach gleichen als nach ungleichen Äquivalenten erfolgen. Alle Reactionen des Naphtalins ständen mit dieser Regel im Widerspruch. Die Theorie der Typen beansprucht Laurent als ihm allein angehörig und mit Recht; er sagt:

„J'ai essayé de donner une règle qui permet de prévoir ou d'expliquer pourquoi les substitutions se font tantôt par équivalents égaux, tantôt par équivalents inégaux; j'en ai en même temps indiqué la cause et la nécessité (la persistance des radicaux ou de ce que M. Dumas appelle maintenant des types). Ces règles sont-elles bonnes ou mauvaises? peu importe, la question n'est pas là; mais seulement de savoir si elles sont de moi.“

„Pour la seconde fois, M. Dumas donne comme venant de lui, ou comme étant une conséquence de sa théorie, le principe suivant:

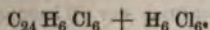
„En chimie organique, il existe certains types chimiques qui se conservent alors même qu'à la place de l'hydrogène qu'ils renferment on vient introduire dans le composé un corps entièrement différent, comme le chlore, l'oxygène“

„Il est absolument impossible de trouver dans tous les travaux de M. Dumas le plus léger aperçu ayant du rapport avec cette idée-là. C'est moi qui le premier, il y a cinq ans, l'ai mise en avant; c'est moi seul qui pendant tout ce temps l'ai soutenue sans autre approbation que celle de M. Thenard.“

Laurent sucht nun an einigen, von Dumas in dem fünften Bande seines Handbuches der Chemie aufgeführten Beispielen zu zeigen, dass dieselben der Theorie widersprechen. Dieser Versuch bietet jedoch nicht das geringste Interesse, weil Laurent der willkürlichen Schreibweise Dumas' seine nicht minder willkürliche entgegensetzt.

Von grösserm Interesse dagegen sind folgende Bemerkungen Laurent's:

„J'ai avancé que le chlore, le brome etc., joueraient en quelque sorte, dans certains cas, le rôle de l'hydrogène qu'ils remplacent, comme dans cet exemple: $C_{24}H_6Cl_6$, qui provient de $C_{24}H_{12}$. J'ai avancé et prouvé que le chlore placé hors du type, radical, jouerait un rôle différent, comme dans cet exemple:



Maintenant M. Dumas, cinq ans après moi, a donné cette idée comme de lui, et il en a tiré cette conclusion, que: la théorie électro-chimique doit subir de graves modifications.

„Or non seulement cette idée n'est pas de M. Dumas, mais il l'a rejetée de la manière la plus formelle lorsque M. Berzelius lui a fait remarquer qu'elle détruit la théorie électro-chimique. Voici les paroles de M. Dumas:

„Si l'on me fait dire que l'hydrogène enlevé est remplacé par du chlore, qui joue le même rôle que lui, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste hautement La règle des substitutions est une règle empirique Elle exprime une simple relation entre l'hydrogène qui s'en va et le chlore qui reste.“

„Mais que fait M. Dumas lorsqu'il découvre l'acide chloracétique (acide dont j'avais annoncé l'existence cinq ans avant M. Dumas)? Il ne proteste plus, mais il donne le principe comme nouveau et de lui, et ce n'est que sur une réclamation de ma part qu'il veut bien, pour la première fois, avouer que tout ce que j'ai dit n'est pas absurde, et que j'ai coopéré par mes recherches à appuyer ce principe. Autant vaudrait dire que Dalton a coopéré à la découverte des atomes, et que M. Gay-Lussac a coopéré à la découverte de la loi de combinaison des gaz!“

Die Anerkennung, welche Dumas den Verdiensten Piria's und namentlich Regnault's zollt, ist nicht nach Laurent's Geschmack: er findet dadurch seine eigenen Verdienste in Schatten gestellt. Es macht auch in der That den Eindruck, dass diese Anerkennung von Seite Dumas' keine aufrichtig gemeinte gewesen ist, dass dieser dadurch die Aufmerksamkeit von Laurent vielmehr ablenken, dass er andere, hier minder originelle Forscher in den Vordergrund schieben wollte.

Il y a cinq ans que moi le premier, et que seul pendant tout ce temps, j'ai battu en brèche la théorie des radicaux permanents, théorie soutenue encore il y a deux ans par M. Dumas et Liebig dans le sein même de l'Académie. M. Piria est venu, seulement cinq ans après moi, ajouter un fait aux cent autres que j'avais accumulés. Si M. Piria a coopéré avec moi, je puis hardiment dire que j'ai coopéré à l'établissement de la théorie atomique, attendu que j'ai fait des analyses qui le confirment.

Ebenso wenig erkennt Laurent an und er führt es des Weiteren aus, dass Regnault der Entdecker des mechanischen Typs gewesen ist: Je le répète, ni M. Regnault, ni M. Dumas n'ont inventé les types mécaniques.

Die langathmige Entgegnung, welche Dumas bald darauf (*Comptes rendus* Bd. 10, S. 511 bis 524) erliess, ist in jeder Hinsicht ungenügend; sie entkräftet keine einzige Behauptung Laurent's und bringt nicht einen einzigen neuen Gesichtspunkt. Im Uebrigen macht der Streit einen unerquicklichen Eindruck; von beiden Seiten werden statt wissenschaftlicher Beweise nur hohle, leere Declamationen in das Feld geführt. Und schliesslich ist es ja auch gleichgültig, ob der Erfinder des Gesetzes der Substitutionen auch der Erfinder der Typentheorie gewesen ist; seine Bedeutung für die Entwicklung der Wissenschaft wird dadurch weder erhöht noch erniedrigt.

⁶⁾ *Comptes rendus* Bd. XIX, S. 1089.

⁷⁾ Zur Ergänzung und Richtigstellung der Parallele zwischen Linné und Laurent sind noch folgende Bemerkungen Sachs' über erstere zu berücksichtigen.

„Linné hatte nicht die entfernteste Ahnung, wie man nach den Grundsätzen streng inductiver Forschung die Existenz einer hypothetisch angenommenen Thatsache erweist Ueberhaupt war es Linné's

Sache nicht, sich mit dem, was wir eine Untersuchung nennen, zu befassen; was dem ersten prüfenden Blick entging, das liess er ruhig liegen; Erscheinungen, die ihn interessirten, etwa auf ihre Ursachen zu untersuchen, fiel ihm gar nicht ein: er classificirte sie und damit war die Sache abgethan Wenn man sich längere Zeit mit der Lectüre seiner *Philosophia botanica* und der *Amoenitates* beschäftigt, fühlt man sich durch die Art der Scholastik und Sophistik, auf welche hier alles hinausläuft, in die Literatur des Mittelalters versetzt, und doch stammen diese Schriften Linné's aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts, aus einer Zeit, wo Malpighi, Grew, Rud. Jac. Camerarius, Hales bereits musterhafte Untersuchungen durchgeführt hatten und wo seine Zeitgenossen Duhamel, Kölreuter u. A. nach den Principien echter Naturforschung experimentirten. Beachtet man diese Eigenthümlichkeit Linné's, so wird es erklärlich, wie Buffon, Albert Haller, Kölreuter ihn mit einer gewissen Nichtachtung behandelten; erklärlich wird es aber auch, wie die stricten Anhänger Linné's in Deutschland, die sich ganz wesentlich nur von seinen Schriften nährten und das wirklich Gute, was in Linné lag, von seiner Sophistik nicht zu trennen wussten, schliesslich dahin kommen konnten, dass ihre Botanik allem andern mehr als einer Naturwissenschaft ähnlich sah." (Sachs, l. c. S. 95.)

Lesen wir nun, was Kolbe über die Beschaffenheit der Chemie aussert, die von Laurent's und Dumas' Anhängern in Deutschland cultivirt wird, so scheint nichts zur Vervollständigung der Parallele zu fehlen. Kolbe sagt:

„Wir dürfen uns nicht darüber täuschen und sollen unser Auge nicht der Wahrnehmung verschliessen, dass seit einigen Jahren die chemische Forschung in Deutschland im Rückgange begriffen ist, dass die frühere gepriesene deutsche Gründlichkeit mehr und mehr der Einseitigkeit, Oberflächlichkeit und Flüchtigkeit Platz macht, dass die nüchterne, alle Momente reiflich erwägende Untersuchungsmethode angefangen hat, einem blinden Speculationseifer zu weichen, welcher den Blick für Wahrnehmung und Würdigung der einfachsten, nächstliegenden Wahrheiten verschleiert.“

„Immer seltener werden die Abhandlungen, worin Fragen von wirklich chemischer Bedeutung eingehend und einigermaassen erschöpfend mit unbefangenen, nüchternem Urtheil experimentelle Beantwortung erhalten, desto häufiger die Arbeiten, welche nach einer in Mode gekommenen Schablone ausgeführt sind und worin man auf Grund weniger Versuche, welche meist gar nichts beweisen, mit staunenswerther Sicherheit über die chemische Constitution von Verbindungen urtheilt, die kaum mehr als analysirt sind“

„Aus dem Naturforscher ist ein Metaphysiker geworden; inhalt- und werthlose, aber geistreich scheinende Phrasen haben in der Chemie wieder angefangen, die solide Forschung und das nüchterne Urtheil zu verdrängen“ (Journal f. praktische Chemie Bd. 116 (Jahrg. 1873), S. 417 u. w.).

Aber gegen Linné würden wir doch eine Ungerechtigkeit begehen, wenn wir ihn so ganz auf das Niveau Laurent's stellten. Wenn Sachs rühmend bemerkt: „Linné besass die glänzendsten Eigenschaften

eines descriptiven Naturforschers: Nicht bloss der ungeheure Umfang seiner Specialkenntniss, sondern ganz besonders die überlegene Sicherheit, womit er die Systematik beherrschte, konnten nicht verfehlen, allen denen im höchsten Grade zu imponiren, welche eben in diesen Eigenschaften allein die Bedeutung des Naturforschers erblickten. Zu seinen besten Talenten gehörte ohne Zweifel die Gabe, die Species und Gattungen des Pflanzen- und Thierreichs mit wenigen Merkmalen schlagend zu charakterisiren, die Diagnosen mit einem Minimum von Worten herzustellen; in dieser Beziehung wurde er das unerreichte Vorbild aller späteren Botaniker⁸⁾ — so findet das auf Laurent in keiner Weise Anwendung; denn seine Classification ist einer der misslungensten Versuche, die je gemacht wurden, die überhaupt in der Absicht entstanden ist, die Chemie zu einer Naturbeschreibung herabzusetzen.

⁸⁾ Dr. H. Kopp, Geschichte der Chemie, III. Bd., S. 1.

⁹⁾ Siehe hierüber Sachs, l. c. S. 48 u. w.

¹⁰⁾ Siehe hierüber Ladenburg, l. c. S. 154.

¹¹⁾ Wurtz, l. c. S. 73.

¹²⁾ Kekule, Lehrbuch der organischen Chemie. Erlangen 1867, S. 74.

¹³⁾ Dieser Wohlklang in dem Worte modern sollte aber eigentlich nur für Ohren existiren, die an Frauenköpfen sitzen. Kolbe hat meines Wissens zuerst auf das Unpassende dieser Bezeichnung aufmerksam gemacht. In seiner Schrift: „Die Moden der modernen Chemie“ sagt er: „Das Wort „modern“, womit man das der Mode Unterworfenen, nach der Methode Wechselnde bezeichnet, sollte eigentlich nicht mit dem Namen einer Wissenschaft in Verbindung gestellt werden. Und doch ist diese Bezeichnung für die Chemie, welche heutzutage die moderne heisst, nicht ganz unpassend, weil gar Manches darin Modesache geworden ist, sehr wahrscheinlich auch über kurz und lang wieder unmodern werden wird.“

Lothar Meyer, der durch die Schrift: „Die modernen Theorien der Chemie“ seiner Richtung dieses Prädicat verschafft hat, entgegnet in der Vorrede zur zweiten Auflage derselben, dass er bei diesem Titel nicht an Modesachen gedacht, sondern den Ausdruck „modern“ im Gegensatz zu „antik“ oder „alt“ in dem Sinne gebraucht habe, wie er in der Geschichte von Kunst und Wissenschaft gebraucht werde. Ferner sei er nie damit einverstanden gewesen, dass das von den Theorien gebrauchte Beiwort auf die Chemie selbst übertragen worden sei. Er würde sich auch gegen diese Uebertragung ausgesprochen haben, wenn dieselbe nicht schon einmal da gewesen wäre. So habe Lavoisier sein antiphlogistisches System unter dem Titel: *Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes* und Fourcroy einige Jahre später seine „Philosophie chimique ou vérités fondamentales de la chimie moderne“ herausgegeben. „Beide Arten der Anwendung des Wortes „modern“ haben also eine gewisse historische Berechtigung, die um so eher beachtet zu werden verdient, als eine gewisse Aehnlichkeit zwischen den letztvergangenen beiden Jahrzehnten und dem Ende des vorigen Jahrhunderts nicht zu verkennen ist.“ (Vorrede zur zweiten Auflage S. XI.)

Dagegen ist Folgendes zu erwiedern: Erstens sind wir Deutsche und keine Franzosen; wir werden also das Wort moderne entsprechend zu

en haben. Zweitens: wo sind die Männer der modernen Chemie, mit einem Lavoisier vergleichen können? Diese Richtung hat Lavoisier und wird nie einen hervorbringen. Man möge sich an Priestley, auf einen Scheele berufen. Diese sind auch Forscher gewesen, und sicher verdient Scheele den Namen „Vielmehr“; aber was den philosophischen Theil ihrer Forschungsweise angeht, so wird die Geschichte der Wissenschaft sie als Scholastiker zeichnen haben. Im Uebrigen ist anzuerkennen, dass Meyer's Werke das ist, was von diesem Standpunkte über die modernen Theorien gesagt worden ist; nur ist zu bedauern, dass Meyer die Folgerungen, die er an einigen Punkten zog, nicht zum Ausgangspunkte seiner Untersuchungen überhaupt machte.

II.

Das Urtheil Liebig's über Laurent.

Die Zeit, in welcher Laurent lebte, war seinem Strebe nicht günstig; ich habe in meiner vorigen Abhandlung versucht die Momente aufzuzeigen, welche diesem widerstrebten; es geht daraus, wie ich glaube, hervor, dass Laurent's Genius erst dann konnte zur Anerkennung kommen, nachdem derselb bereits einen depravirenden Einfluss auf die Entwicklung der Wissenschaft geübt hatte.

Indess war Laurent nicht allein fruchtbar in der Erfindung neuer Hypothesen, sondern er hat auch eine erstaunliche Anzahl von Untersuchungen auf allen Gebieten der Wissenschaft gemacht und veröffentlicht¹⁾. Aber auch auf dem Felde der praktischen Thätigkeit hat Laurent die Anerkennung seiner Zeitgenossen nicht zu erringen vermocht.

Ladenburg bemerkt hierüber: „Laurent hat die Chemie durch eine sehr grosse Reihe experimenteller Arbeiten bereichert, welche leider in manchen Fällen der nöthigen Genauigkeit entbehren; es standen ihm nur sehr geringe materielle Mittel zu Gebote, und statt sich deshalb auf wenige Gebiete zu beschränken, hat Laurent, der höchst ideenreich war, vorgezogen, Viele anzufangen und oberflächlich durchzuführen. Hierdurch verlor er seinen Ruf als Experimentator und ward gleich beim Beginn seiner wissenschaftlichen Thätigkeit angefeindet, später aber namentlich von Berzelius und Liebig unverhältniss-

mässig schlecht behandelt. Es wirkte dies natürlich auf ihn zurück, er ging seinen eigenen Weg und ward immer verständlicher, namentlich durch eine Nomenclatur, die fast nur von ihm gebraucht wurde. Viele seiner geistreichen und originellen Ideen gingen dadurch unserer Wissenschaft verloren oder werden Anderen als Verdienst zugeschrieben ²⁾.“

Der Vorwurf, dass Berzelius und Liebig Laurent unverhältnissmässig schlecht behandelt haben, ist einer der ungerechtfertigtsten der von dem modernen Geiste ergriffenen Geschichtsschreibung.

Die Berechtigung Liebig's, Laurent als Praktiker zu verurtheilen, ergibt sich, wie ich glaube, am besten, wenn wir seine denkwürdige Abhandlung selbst sprechen lassen ³⁾.

„Unsere Theorien,“ sagt Liebig am Eingange, „sind der Ausdruck der Ansichten der Zeit; wahr sind in dieser Hinsicht nur die Thatsachen, während die Erklärung ihres Zusammenhanges sich nur mehr oder weniger der Wahrheit nähert.“

„Die Grundlage einer jeden Ansicht über die Constitution einer Verbindung ist, wie sich von selbst versteht, die positive Gewissheit über das Gewichtsverhältniss, in welchem ihre Elemente mit einander vereinigt sind; wir müssen vor Allem wissen, wie viel von einem jeden seiner Elemente ein Körper enthält. Die Abweichung in der Zusammensetzung zweier oder mehrerer Körper von ungleichen Eigenschaften ist aber in vielen Fällen so gering und die Fehler unserer Bestimmungsmethoden so gross, dass die Analyse uns in Ungewissheit über die Anzahl der Atome ihrer Elemente lässt. Dies ist nun die Veranlassung gewesen zur Schaffung einer durchaus neuen Untersuchungsweise, zu welcher die anorganische Chemie nur in seltenen Fällen ihre Zuflucht zu nehmen hatte; wir sind nämlich gezwungen, den Körper mit einem andern von bekannter Zusammensetzung zu verbinden, oder in zwei, drei oder mehrere Producte zu zerlegen, und wenn die Menge und die Zusammensetzung dieser Producte in einer nachweisbaren Beziehung steht zu der Menge und Zusammensetzung des Körpers, aus denen sie entstanden sind, so hören alle Zweifel

hinsichtlich der wahren Zusammensetzung der letzteren auf. Wir folgen also dem Gange des Mathematikers, indem wir eine Grösse, die wir als unbekannt voraussetzen, durch Aequationen zu lösen oder zu repräsentiren suchen.

Die erhaltenen Gleichungen geben uns nur in wenig Fällen Aufschlüsse über die Art, wie die Elemente mit einander vereinigt sind.“

Diese Aufstellungen des grossen Chemikers erweisen sich nun sofort als im Widerspruch stehend zu den Behauptungen Laurent's und zu dem ganzen Entwicklungsgange der modernen Chemie. Liebig giebt unumwunden die Thatsache zu, dass die Bestimmungsmethoden der organischen Analyse in Berücksichtigung der Natur organischer Körper zu unsicher und selbst mit einem Fehler behaftet sind. Man erinnere sich nur an den sehr wesentlichen Uebelstand, dass der Sauerstoff direct nicht bestimmt werden kann. Zerlegt man nun aber auch den Körper in zwei oder drei Producte, die man nach einander der Analyse unterwirft, so gewinnen wir wohl Material, um die Analyse des ursprünglichen Körpers zu corrigiren, aber der Fehler, der in der Methode selbst steckt, wird dadurch nicht hinweggeschafft. Bei der anorganischen Chemie ist das aber nicht oder nur in sehr beschränktem Grade der Fall; daraus ergiebt sich mit logischer Consequenz, dass die auf dem Boden der organischen Chemie erwachsenen Thatsachen nicht diesen Grad von Zutrauen verdienen, als die der anorganischen. Nun aber haben von Laurent ab alle modernen Chemiker versucht die unorganischen Körper durch die organischen zu deuten.

Es ist eben eine grosse Täuschung, wenn die dieser Richtung huldigenden Chemiker glauben, dass die organische Chemie als alleiniger Ausgangspunkt für chemische Theorien gewählt und dass die anorganische Chemie von ihr absorbirt werden dürfe; in der That verdienen die Resultate der ersteren nur dann das Zutrauen, welches eine theoretische Folgerung zulässig erscheinen lässt, wenn sie mit dem gehörigen Maasse von Kritik verwerthet werden. Der Grund, warum die Chemiker dieser Richtung ausschliesslich von der organischen Chemie ausgehen,

scheint mir gerade auf der relativen Unsicherheit des ihr zu Grunde liegenden thatsächlichen Materials zu beruhen, die organische Chemie bietet in dieser Hinsicht eine viel geeignetere Operationsbasis für haltlose Speculationen. Im Uebrigen ist es auch dem Sinne einer inductiven Behandlung entgegengesetzt, das Einfache, d. i. das Anorganische, durch das Complicirtere, d. i. das Organische begreifen zu wollen. Alle Vertreter der classischen Chemie, welche hierüber gedacht und geschrieben haben, Berzelius, Liebig und Kolbe, sind den einfachen, natürlichen Weg gegangen: sie haben aus der anorganischen Chemie die Regeln zur Betrachtung und Erforschung der organischen gesucht und in Anwendung gebracht⁴⁾.

Namentlich tritt dies in der vorliegenden Abhandlung Liebig's klar hervor. Anschliessend an das Vorhergehende fährt Liebig fort:

„Wir haben aber für Schlüsse dieser Art in dem Verhalten der anorganischen Verbindungen bestimmte und untrügliche Regeln; indem wir den Körper gewissen Veränderungen unterwerfen, welche ähnlich sind den Veränderungen, die ein anorganischer Körper analoger Art unter denselben Umständen erleidet, so schliessen wir aus der Aehnlichkeit in dem Verhalten beider eine Aehnlichkeit in ihrer Constitution oder umgekehrt. Wir vergleichen also die Verbindungen, welche ein organischer Körper bildet, wenn sie Eigenschaften von bekannten besitzen, mit der Zusammensetzung und dem Verhalten dieser bekannten. Auf diese Weise ist man nun auf gewisse Zusammensetzungen geführt worden, die sich in einer Reihe von Verbindungen nicht ändern, auf zusammengesetzte Körper, welche durch einfache vertreten werden können, in deren Verbindungen mit einem einfachen Körper der letztere durch andere einfache ersetzt und vertreten werden kann; auf Körper also, die in ihren Verbindungen die Stelle von einfachen Körpern annehmen, die Rolle von Elementen spielen. Auf diese Weise ist die Idee von zusammengesetzten Radicalen entstanden.

„Wir nennen also Cyan ein Radical, weil es 1) der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist,

40 Das Urtheil Liebig's über Laurent.

weil es 2) sich in diesen ersetzen lässt durch andere einfache Körper, weil 3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten lässt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern.“

„Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radicals müssen zum wenigsten zwei stets erfüllt werden, wenn wir es in der That als ein Radical betrachten wollen.“

Wir sehen, der Begriff Radical im Sinne Liebig's ist durch Folgerungen aus bekannten, nur der Chemie angehörigen That-sachen entstanden; es ist ein Begriff bestimmt durch alle Merkmale inductiver Forschung, Liebig rechnet allein mit chemischen That-sachen, schliesst nur auf Grund solcher oder mittelst Analogie. Er bedarf nicht botanischer, zoologischer oder kry-stallographischer Bilder, wie Laurent, um einen chemischen Begriff hervorzubringen, er schöpft aus dem, was dem Chemiker Gegenstand ist, was das Wesen der Chemie ausmacht.

Liebig führt uns ein in die Denkweise chemischer Forschung, wir lernen, wir denken Chemie, wir gewinnen einen klaren Einblick in den Gedankenkreis eines chemischen Forschers. Der *noyau*, die *cellule mère*, der *arbre chimique* Laurent's erinnern an alles Mögliche, nur nicht an Chemie; wir hören von allem Möglichen, nur nicht von Chemie. Der Nebel, der auf Laurent's Ideenkreise lagert, verschleiert auch die Blicke derjenigen, die an ihn glauben.

Nachdem mittelst Analogie die Existenz von zusammengesetzten Radicalen festgestellt ist, begiebt sich Liebig jedoch sofort wieder auf den Boden der That-sachen.

„Wir haben,“ sagt er, „die positive Erfahrung gemacht, dass von den Aehnlichkeiten in den Eigenschaften der Verbindungen eines zusammengesetzten Radicals mit denen eines einfachen kein Rückschluss gemacht werden kann auf die Eigenschaften des zusammengesetzten Radicals selbst.“

Die Ursache liege unstreitig darin, dass die Elemente der zusammengesetzten Radicale nicht aufhören den Anziehungen zu folgen, welche durch Berührung mit einem dritten Körper in

ihnen hervorgerufen werden. Eine einfachere Zusammensetzung als die des Cyans sei nicht möglich, und dies sei sicher der Grund, warum es noch einige Eigenschaften mit denen der einfachen Radicale gemein habe, allein bei zusammengesetzteren müsse in ihrem isolirten Zustande alle Analogie dieser Art verschwinden; so verhalte es sich z. B. mit dem Schwefelcyan.

Man erschliesse die zusammengesetzten Radicale aus der Natur und dem Verhalten ihrer Verbindungen, und wenn uns auch ihre Kenntniss im isolirten Zustande nicht gleichgültig sein dürfe, so sei sie uns zum wenigsten nicht nothwendig. „Der Kalk,“ sagt Liebig, „ist für uns ein Metalloxyd, obgleich noch Niemand das Calcium⁵⁾ gesehen hat; er ist ein Oxyd, nicht weil er durch Verbindung des Calciums mit Sauerstoff erhalten wird, sondern weil sich der Sauerstoff darin ausscheiden, ersetzen, vertreten lässt durch andere Elemente; er ist ein Oxyd und eine Base, weil er sich verhält wie andere Metalloxyde, über deren Constitution wir nicht zweifelhaft sind. Auf diese Weise verhält es sich mit den Radicalen des Aethers und des Holzgeistes. Die organischen Radicale existiren für uns demnach in den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung, über ihr wirkliches Bestehen ist man aber ebenso wenig zweifelhaft, wie über das der Salpetersäure⁶⁾, obwohl uns dieser Körper ebenso unbekannt ist, wie das Aethyl.“

In der gegenwärtigen Zeit sei es nun die Aufgabe des Chemikers, aus der ungeheuern Masse von Verbindungen diejenigen aufzufinden, welche einem und demselben Radical angehören. Bittermandelöl und wasserfreie Benzoesäure seien analog zusammengesetzt; die eine lasse sich als eine Verbindung von einem Körper $C_{14}H_{10}O_2$ mit zwei Atomen Wasserstoff H_2 , die andere von dem nämlichen Körper $C_{14}H_{10}O_2$ mit einem Aequivalent Sauerstoff betrachten. Dies allein sei aber nicht hinreichend, uns zu überzeugen, dass beide einer und derselben Reihe von Verbindungen angehören. Nun könne man aber zwei Atome Wasserstoff in dem Bittermandelöl vertreten durch Chlor und Brom und diese liessen sich wieder vertreten durch Sauerstoff, wodurch dann absolut der nämliche Körper entstehe,

42 Das Urtheil Liebig's über Laurent.

den man seit langen Jahren als Benzoesäure kenne. Damit seien nun aber auch die Bedingungen erfüllt, welche man mit dem Begriffe eines Radicals verbinde. Es werde hierdurch ausgedrückt, dass in dem Bittermandelöl zwei Atome Wasserstoff in einer andern Weise gebunden seien, als die übrigen zehn und dass in der Benzoesäure ein Atom Sauerstoff in anderer Bindung vorhanden sei als die übrigen zwei. Schärfer ausgedrückt könnte man sagen, dass beide nicht Bestandtheile des Radicals sind, sondern dass sie sich ausserhalb des Radicals befinden.

Um nun zwei oder mehrere Körper in eine und dieselbe Verbindungsreihe zu setzen, würden die empirischen Formeln allein keinen Grund abgeben; man müsse die rationellen Formeln aufsuchen und in dieser Hinsicht bleibe nur der Weg, den man bei Aufstellung der Benzoyl- und Aethylreihe befolgt habe. Hierzu gelange man aber nicht durch leere und nichtssagende Hypothesen, sondern durch beweisende Thatsachen, die sich nur durch unbefangene und consequente Untersuchungen auffinden liessen. Die Kohlensäure, Kleesäure, Essigsäure, Essiggeist, wenn man sie als einfache Verbindungen betrachte, enthielten Radicale von verschiedener Zusammensetzung. Nehme man nun an, dass in diesen Verbindungen aller Kohlenstoff in das Radical eingehe, so enthalte das Radical der Kohlensäure 1 Atom, das der Kleesäure 2, das des Essiggeistes 3, das der Essigsäure 4, das des Zuckers 12 Atome Kohlenstoff. Werde nun bei Zersetzung des Zuckers ein Atom Zucker in sechs Atome Kleesäure oder in zwölf Atome Kohlensäure gespalten, so verstehe es sich von selbst, dass das Radical des Zuckers in dem einen Falle in sechs, in dem andern in zwölf Atome zerfallen sei.

„Diese Begriffe sind so eng mit dem eines zusammengesetzter Radicals verknüpft, dass eine Auseinandersetzung überflüssig erscheinen mag; ich habe sie nur aus dem Grunde hier entwickelt, weil sie als Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Theorien des Herrn Laurent dienen müssen.“

Zuletzt habe man die allgemeine Erfahrung gemacht, dass alle organischen Körper, welche mehr wie zwei Bestandtheil

thielten, wenn sie der Einwirkung einer hohen Temperatur ausgesetzt würden, in Kohle, Kohlenoxyd, Wasser und Kohlenwasserstoffe sich zerlegten, von denen letztere ausserordentlich zahlreich, aber immer von ein und derselben oder doch wenig abweichenden Zusammensetzung seien.

„Wir erklären uns diese Erscheinungen ganz befriedigend, indem wir wissen, dass die genannten letzten Producte der Zersetzung bei keiner Temperatur eine weitere Wirkung auf einander ausüben, weil es in der Natur der Sache liegt, dass die Bestandtheile einer complexen Verbindung sich bei dieser Art von Zersetzung zu immer einfacheren Verbindungen ordnen müssen, bis denn zuletzt die einfachsten übrig bleiben. Oelbildendes Gas, Sumpfgas, Naphtalin, Benzol, Paraffin, Eupion und eine unendliche Reihe von anderen Kohlenwasserstoffen gehören zu diesen letzten Zersetzungsproducten; sie zeichnen sich vorzugsweise vor anderen chemischen Verbindungen durch ihren Mangel an aller Affinität aus, unstreitig weil ihre Entstehung durch eine gänzliche Erschöpfung aller gegenseitigen Verwandtschaft bedingt ist.“

Es sei nun aber keine einzige Verbindung eines dieser Kohlenwasserstoffe bekannt, in welche er unzersetzt eingehe.

Herr Laurent sei nun durch das Studium dieser Kohlenwasserstoffverbindungen zu einer umfassenden Theorie aller organischen Körper geführt worden. Er behaupte, dass sie ohne Ausnahme von einigen Kohlenwasserstoffverbindungen abstammen, die er radical fondamental nenne. Dieses Grundradical existire oft nicht mehr in den Verbindungen, in diesem Falle sei dann der Wasserstoff ersetzt durch ein Aequivalent eines andern Körpers, so dass die Summe der Aequivalente in dem abgeleiteten Radical die gleiche sei; dies geschehe nun ganz nach den Gesetzen der sogenannten Substitutionstheorie, welcher aber Liebig nur einen besondern Fall der gegenseitigen Vertretung der Elemente erkennt.

Werde nun aber durch Einwirkung von Sauerstoff und Chlor auf das Radical mehr Sauerstoff oder Chlor aufgenommen als der Substitutionstheorie entspreche, so werde dieser Sauer-

44 Das Urtheil Liebig's über Laurent.

stoff, Chlor, nicht Bestandtheil des Radicals, sondern er hat entweder Wasser oder Salzsäure gebildet, welche mit dem neuen Körper in Verbindung geblieben sind. Das Grundradical könne man nun in einem gegebenen Körper, in welchem es nicht mehr enthalten ist, construiren, wenn man den wasserstoffersetzenden oder entziehenden Körper in der Idee in Wasserstoff verwandelt.

Man sehe nun daraus, dass der Begriff, den Herr Laurent mit dem Grundradical verbinde, ein ganz anderer sei als der, der früher entwickelt worden ist. Laurent's Grundradical seien Körper, die wir gewöhnt seien Basen zu nennen; aus diesen Basen entstünden durch Ersetzung des Wasserstoffes Oxyde und andere Körper.

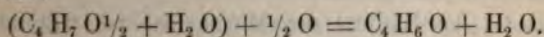
Liebig zeigt nun, dass sich Laurent ähnliche Willkür bei Anwendung seiner Theorie zu Schulden kommen lässt, wie wir sie früher bei Dumas wahrgenommen haben.

Er sagt: „Das Grundradical der Essigsäure ist z. B. eine Verbindung von 4 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff, welche Herr Laurent Etherene nennt; diese Verbindung bildet mit Wasser Aether und Alkohol, vereinigt sich mit Säuren etc., ganz nach der alten Ansicht von den Aetherverbindungen. Dieses Radical kann das ölbildende Gas nicht sein, denn dieses vereinigt sich mit diesen Körpern nicht; ich kenne auch keinen andern Kohlenwasserstoff, welcher diese merkwürdige Fähigkeit besüsse; es ist also ein Radical, dessen Existenz noch bewiesen werden muss. Wird die Verbindung dieses hypothetischen Radicals mit 2 At. Wasser, nämlich der Alkohol der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt, so wird von den 8 At. Wasserstoff, die er enthält, 1 Atom hinweggenommen und durch $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff ersetzt. Aus $C_4H_8 + H_4O_2$ entsteht $C_4H_7O\frac{1}{2} + H_2O$, dies ist das Acetal. Diese Formeln sind sehr übereinstimmend, wenn man annimmt, dass sich ein Atom Wasser des Alkoholes aus seiner Verbindung ausscheidet, indem er in Acetal übergeht. Die Theorie des Herrn Laurent erklärt freilich nicht, warum sich hier $1\frac{1}{2}$ At. Wasser ausscheiden. Dies ist übrigens keine Schwierigkeit für Herrn Laurent, denn zu den 15 Gesetzen, die er aufstellt, wird er ein sechzehntes fügen, wonach:

„Wenn in der Verbindung eines Grundradicals mit Wasser ein Theil des Wasserstoffs in dem Radical durch einen andern Körper vertreten wird, so entsteht ein neues Radical, mit dem das mit dem Grundradical ursprünglich verbundene Wasser entweder vereinigt bleibt oder nicht.“

Indess hat diese Willkür bei Laurent, wie mir scheint, etwas weniger befremdendes, als bei Dumas, in Anbetracht der überaus flachen Vorstellung, die er sich von dem Uebergang einer Verbindung in eine andere gemacht hat; er denkt sich ja eine solche Reihe von Verbindungen als einen chemischen Baum. Und ein Baum, denkt wohl Laurent, bleibt doch immer ein Baum, wenn man auch einen Ast abhaut.

„Das Acetal, $C_4H_7O\frac{1}{2} + H_2O$, geht in Aldehyd über, es wird noch 1 At. Wasserstoff entzogen und durch $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff ersetzt:



„Ersetzt man in beiden Verbindungen den in das Radical eingehenden Sauerstoff durch Wasserstoff und fügt 1 At. Wasser hinzu, so hat man den Alkohol wieder. Der Aldehyd verwandelt sich in Aldehydsäure und Essigsäure, indem er 1 und 2 At. Sauerstoff ohne Substitution aufnimmt; die weiter aufgenommenen Sauerstoffmengen gehen nicht in das Radical ein.

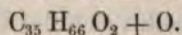
„Wenn man ferner den Wasserstoff in der Essigsäure, $C_4H_6O + O_2$, durch Sauerstoff ersetzt, so hat man $C_4O_3O + O_2$; bei dieser Gelegenheit spaltet sich das Essigsäureradical in zwei Atome eines neuen Radicals, nämlich in $2C_2O_2$ in der Art, dass man 2 At. Kleesäure, $2C_2O_2 + 2O = 2C_2O_3$, bekommt; das Radical der Kleesäure ist demnach $2CO$; wenn ein Atom dieses Radicals anstatt 1 At. Sauerstoff davon 2 At. aufnimmt, so spaltet sich das Kleesäure-Radical wieder in zwei, man erhält 2 At. Kohlensäure, deren Radical CO ist.

„Wenn man also von 4 At. Kohlensäure 4 At. Sauerstoff hinwegnimmt und die übrigen 4 At. Sauerstoff in Wasserstoff verwandelt, so hat man ölbildendes Gas wieder, setzt man diesem Wasser zu, so kann man daraus wieder Aether oder Alkohol, je nachdem, was man wünschen mag, construiren.

„Diese Deduction ist sehr klar und verständlich, aber so lange das Grundradical noch nicht dargestellt ist, welches Säuren neutralisirt und mit Wasser Aether und Alkohol bildet, so lange wird es uns erlaubt sein, an dem Zusammenhang derselben mit den Erscheinungen, welche die Oxydation des Alkohols darbieten, zu zweifeln. Zur Erklärung dieser einfachen Processe bedarf es der Theorie des Herrn Laurent nicht, sind merkwürdiger Weise auf dieselbe oder eine ähnliche Weise erläutert, lange vorher, ehe uns Herr Laurent mit seiner Theorie beschenkte.“

Liebig zeigt nun an einigen Beispielen, dem Milchzucker der Margarinsäure und der Bernsteinsäure, wie schablone mässig Laurent verfährt, um diese Verbindungen in eine der von ihm aufgestellten Verbindungsreihen zu bringen. Wir citiren das über die Margarinsäure Gesagte.

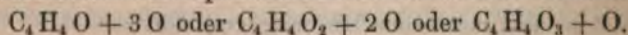
„Was ist das Radical der Margarinsäure, wie ist sie zusammengesetzt? Sehr einfach, sagt Herr Laurent, man da nur zu der Formel, die man durch die Analyse gefunden hat 1 At. Wasserstoff hinzuaddiren, so hat man $C_{35}H_{66}O_3$; dieser Körper ist eine Säure, demgemäss ist eine gewisse Portion Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthalten, wie viel, findet man leicht, wenn man sich erinnert, dass das Grundradical ein Kohlenwasserstoff von einer sehr einfachen Zusammensetzung sein muss. Schneiden wir ein Atom Sauerstoff ab, so haben wir



Verwandeln wir nun die beiden Atome Sauerstoff in dem Radical in Wasserstoff, so haben wir das Grundradical $C_{35}H_{70}$.“

Die Recepte, welche Laurent giebt, befähigen also in sehr einfacher Weise die verwickeltsten Fragen der Chemie zu lösen. Liebig verfehlt nicht, nun an einigen selbst aufgestellten Beispielen den Nachweis zu führen, wie ungereimt das Verfahren in seinen weiteren Consequenzen erscheint; mit dem ihm eigenthümlichen Sarkasmus bemerkt er:

„Aus dem Vorhergehenden haben wir nun schon soviel gelernt, um das Radical der Aepfelsäure finden zu können. Es kann sein



Ich wähle das mittlere, denn es giebt für das Radical C_4H_8 , wonach es das zweite Oxyd des Bernsteinsäureradicals sein muss; verwandelt man den Sauerstoff des Radicals der dritten Formel in Wasserstoff, so hat man $C_4H_{10}O$ oder $C_4H_8 + H_2O$, nämlich unsern gewöhnlichen Aether.“ In analoger Weise zeigt er, wie man die Capronsäure aus der Essigsäure und die Chinasäure durch Division ihrer Formel mit 3 aus der Brenzweinsäure ableiten könne.

Die Resultate, welche eine so geartete Theorie der Wissenschaft zeitigen würde, finden sich in folgenden Worten Liebig's treffend charakterisirt:

„Ich mache mich anheischig, aus irgend einer beliebigen Formel alle denkbaren organischen Verbindungen zu construiren, ohne gegen die Grundsätze zu fehlen, welche er (Laurent) für seine Theorie aufgestellt hat, wenn er mir hier und da erlaubt, ein einzelnes Atom Wasserstoff oder zwei, wenn ich es für nöthig finde, zuzusetzen oder hinwegzuschneiden.“

Ueber den Gesammtwerth der Theorie urtheilt Liebig folgendermaassen:

„Die ganze Theorie des Herrn Laurent ist, wie man sieht, ein willkürliches Spiel mit Begriffen und Formeln, denen er eine Bedeutung beilegt, die sie nicht besitzen, sie ist aus einer völligen Unwissenheit in den Principien einer wahren Naturforschung hervorgegangen.“

In dem dritten Theil der Abhandlung führt nun Liebig den Nachweis, dass die theoretischen Anschauungen Laurent's auch einen schädlichen Einfluss auf den experimentalen Theil seiner Forschungen geübt haben.

Durch Einwirkung von Chlor auf Naphtalin hatte Laurent eine Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit erhalten; er bestimmt mittelst der Elementaranalyse nur den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt; den Chlorgehalt bestimmt er nicht und berechnet hieraus die Formel $C_{20}H_{16}Cl_4$, welche er trennt in $C_{20}H_{14}Cl_2 + H_2Cl_2$.

„Diese Formel,“ bemerkt Liebig, „erklärt die Bildung dieses Körpers aus dem Naphtalin vollkommen, allein sie ist der blosse Ausdruck der Vorstellung, die er sich von ihrer Entstehung gemacht hat. Wenn man an Chlor nimmt, was an obigen Zahlen an 100 fehlt, so kann man darauf keine andere Formel als $C_{20}H_{14}Cl_4$ berechnen. Diese Formel ist der Ausdruck der Erfahrung; sie erklärt aber die Bildung des Körpers aus dem Naphtalin nach der Theorie des Herrn Laurent nicht.

„Wird diese Verbindung der Destillation unterworfen, so zersetzt sie sich in Salzsäure und einen neuen Körper, dem Laurent wieder nur nach Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts die Formel $C_{20}H_{13}Cl_3$ beilegt.“

Nach Liebig „ist diese Formel in ebenso directem Widerspruch mit der Erfahrung, als wie die vorhergehende; weit entfernt einen Verlust an Kohlenstoff und einen Ueberschuss an Wasserstoff zu bekommen, so wie es bei Verbrennung mit Kupferoxyd gewöhnlich ist, giebt der Versuch mehr Kohlenstoff als die Theorie und weniger Wasserstoff. Man kann keinen andern Schluss ziehen, als dass die Erklärung der Bildung dieses Körpers nach entschieden falsch ist.“

Die als Hydrochlorate de chloronaphtalese beschriebene Verbindung wurde von Laurent mit grösserer Sorgfalt analysirt und wurde in einem Falle ausnahmsweise auch das Chlor bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten berechnet Liebig die Formeln $C_{20}H_{14}Cl_3$ oder genauer $C_{40}H_{27}Cl_{16}$.

Aber „weder die eine oder die andere passt für die Theorie des Herrn Laurent und in der vollen Ueberzeugung, dass der Versuch nach der Theorie modificirt werden muss, giebt er uns die Formel $C_{20}H_{16}Cl_3$, wonach also in diesem Körper 2 At. Wasserstoff mehr angenommen werden, als er in der That enthält.“

„Ich will mit diesen Beispielen nicht weiter fortfahren, sie sind genügend, um Jeden zu überzeugen, dass die Grundlage der ganzen Theorie des Herrn Laurent auf durchaus unrichtigen und von ihm erdachten Voraussetzungen beruht; seine ganze Arbeit ist ein Beleg, wie wenig Erfahrung er in dieser Art von Untersuchungen besitzt, es sind die ersten analytischen

Versuche eines Anfängers, welche alle Nachsicht verdienen würden, wenn er nicht die unbegreifliche Anmaassung damit verbände, umfassende und positive Gesetze darauf zu begründen.“

Liebig kritisirt dann noch eine Reihe der Untersuchungen Laurent's, in welchen dieser, hier nicht befangen von seiner Theorie, zu richtigeren Resultaten gelangt. Es erscheint nun als ein schönes Zeugniß von der Objectivität Liebig's, dass er hieran folgende Bemerkung knüpft: „Ich habe die vorstehenden Analysen des Herrn Laurent noch aus einem anderen Grunde mitgetheilt; sie sollen nämlich darthun, dass diesem Chemiker die Fähigkeit nicht abgeht, zu schätzbaren Resultaten zu gelangen, sobald nicht die verderblichste aller Richtungen auf ihn einwirkt.“

Von allgemeinerem Interesse sind in letzterer Hinsicht folgende Bemerkungen Liebig's:

„Es giebt kein grösseres Missgeschick für einen Chemiker, als wenn er sich von vorgefassten Ideen nicht losreissen kann, wenn die Befangenheit des Geistes so weit geht, über jede von der Vorstellung abweichende Erscheinung sich eine Erklärung zu schaffen, eine Erklärung, die nicht dem Experimente entnommen ist. Am meisten findet sich dies bei Personen, die keine Erfahrung in chemischen Untersuchungen besitzen. Fälle dieser Art kommen täglich vor. Wenn ich einem Anfänger in der Analyse ein Mineral gebe, mit der Bemerkung, dass er Antimon, Blei und Kali darin zu suchen habe, so bin ich gewiss, dass er Antimon, Blei und Kali findet, trotz der abweichendsten Reactionen, allein über jede Anomalie macht er sich eine Erklärung, mit der er zufrieden ist.

„Ich kenne einen Chemiker, welcher bei einem Aufenthalte in Kreuznach sich mit der Untersuchung der dortigen Salzmutterlauge abgab; er fand darin Jod, er beobachtete, dass die Jodstärke über Nacht feuergelb gefärbt wurde; die Erscheinung fiel ihm auf, er liess sich eine grosse Quantität Mutterlauge kommen, sättigte sie mit Chlor und erhielt durch Destillation eine bedeutende Menge einer Flüssigkeit, welche die Stärke gelb färbte und die äusseren Eigenschaften von Chlorjod besass,

aber in vielen Reactionen mit dieser Verbindung nicht übereinstimmte, alle Abweichungen erklärte er sich aber ganz befriedigend, er machte sich eine Theorie darüber. Einige Monate darauf erhielt er die schöne Arbeit des Herrn Balard, er war im Stande den nämlichen Tag eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Broms zu Eisen, Platin und Kohle bekannt zu machen; denn Balard's Brom stand in seinem Laboratorium als flüssiges Chlorjod signirt. Seit dieser Zeit macht er keine Theorien mehr, wenn sie durch unzweifelhafte Versuche nicht bewiesen und gestützt werden können; ich kann versichern, dass er dabei nicht schlecht gefahren ist.⁴

Wenn ich nicht sehr irre, war Liebig selbst der Chemiker, welcher das Brom für Chlorjod angesehen hatte und ich meine, auch dieser Umstand trage dazu bei, die Berechtigung Liebig's zur vorstehenden Kritik zweifellos erscheinen zu lassen. Wer an sich selbst die Schädlichkeit übereilter Theorien erfahren hat, wird schwerlich bei Beurtheilung derselben einen zu harten, die Linie der objectiven Kritik überschreitenden Maassstab anlegen.

Wenn nun aber moderne Chemiker Laurent gegen Liebig in Schutz nehmen zu müssen glauben, so liegt der Grund dieses Verfahrens für mich in dem Eingangs erwähnten Umstande.

¹) Eine sorgfältige Zusammenstellung der Arbeiten Laurent's giebt, wie in jedem einschlägigen Falle das „Biographisch-Literarische Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften von J. E. Poggen-dorff.“ Leipzig 1858. Artikel Laurent.

²) Ladenburg, Vorträge etc. S. 150.

³) Ueber Laurent's Theorie der organischen Verbindungen. Von J. Liebig. Annalen der Pharmacie. Bd. 25, S. 1—31.

⁴) „Einen solchen Führer in dem grossen Labyrinth von Thatsachen“ — nämlich der Thatsachen, deren man sich bedient, um die Constitution der organischen Verbindungen festzustellen — „besitzen wir in dem von Berzelius so glücklich befolgten Princip, dass man sich auf Bekanntes stützen müsse, um das Unbekannte zu erforschen und richtig zu beurtheilen, und wir halten daher an dem, schon im Jahre 1817 von Berzelius ausgesprochenen Grundsatz fest: „dass die Anwendung dessen, was über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der unorganischen Natur bekannt ist und noch bekannt werden wird, zur Beurtheilung ihrer Verbindungen in der

rganischen Natur der Leitfaden ist, durch welchen wir offen können, zu richtigen und mit einander übereinstimmenden Vorstellungen von den Zusammensetzungsarten derjenigen Körper zu gelangen, welche unter dem Einflusse der Lebensprocesse hervorgebracht werden, sowie auch derjenigen, welche durch die Verwandlungen dieser Körper auf chemischem Wege entstehen.“^a

Dr. H. Kolbe: Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. 1854. S. 15.

Berzelius: Lehrbuch der Chemie. V. Auflage, IV. Bd., S. 33. — Annalen der Pharmacie. Bd. 31, S. 3.

^b) Die Darstellung des Calciums wurde schon von Davy im Jahre 1809 auf elektrolytischem Wege versucht, gelang aber erst Bunsen im Jahre 1855.

^c) Es ist hier die wasserfreie Salpetersäure verstanden.

III.

Das Wesen der Substitutionen im Sinne der elektrochemischen Theorie.

Meine Aufgabe ist es noch zu zeigen, welche Bemühungen von Berzelius und seiner Schule gemacht wurden, um die Substitutionsvorgänge mit der elektrochemischen Theorie zu vereinbaren.

Wie schon im vorigen Capitel an verschiedenen Stellen hervorgehoben wurde, ging Berzelius von der Ansicht aus, dass die Kenntniss von der Zusammensetzungsweise unorganischer Verbindungen auch auf die Vorstellung von der Zusammensetzung organischer Körper anzuwenden sei. Die Art nun, wie Berzelius zu dieser Auffassung gelangte, ist von hohem Interesse und zeugt einestheils von der Tiefe, andernteils von der umfassendsten Allgemeinheit seiner Ideen. Dies und Gründe, welche bei Gerhardt ersichtlich werden, ferner der Umstand, dass Herr Wurtz die Tiefe der Ideen Berzelius' in Abrede stellt, bieten genügend Veranlassung, uns dieser Betrachtung zuzuwenden.

Was sind die Gesetze, durch welche die Verbindung der Elemente in der organischen Natur bestimmt wird? Versetzt die Lebenskraft in der organischen Natur die unorganischen Elemente unter den Einfluss anderer Kräfte, als die sind, welche ihre Verbindungen in der unorganischen hervorbringen?

Diese Fragen beantwortet Berzelius in folgender Weise:

„Man hat von den Lebenserscheinungen angenommen, dass sie auf einer eigenthümlichen, der unorganischen Natur fremden Kraft beruhen, die man Lebenskraft genannt hat. In der lebenden Natur gehen allerdings physische und chemische Erscheinungen vor sich, die so verschieden sind von denen der unorganischen Natur, dass sie wohl zu einer solchen Erklärung zu berechtigen scheinen können; untersuchen wir aber die Einzelheiten in den Wirkungen dieser Kraft, so erkennen wir darin das Spiel der gewöhnlichen Naturkräfte, gestellt unter die Einwirkung einer Menge verschiedenartiger Verhältnisse, wodurch die Ungleichheit in den Wirkungen hervorgerufen wird. Wir sind gewiss noch weit davon entfernt zu begreifen, wie alle Phänomene des Lebens bedingt werden; aber von dem Theil derselben, dessen Entschleierung uns geglückt ist, liegt es uns klar vor Augen, dass, wenn unter Lebenskraft etwas Anderes verstanden wird als die eigenthümlichen, auf verschiedene Weise zusammenwirkenden Umstände, unter denen die gewöhnlichen Naturkräfte in der organischen Natur in Wirksamkeit gesetzt werden, wenn darunter eine eigene, besondere Naturkraft verstanden wird, diese Naturkraft eine Hypothese sein muss, deren Wirklichkeit noch unbewiesen ist und deren Annahme einen der vielen Fälle ausmacht, wo wir, wie Alexander, den Knoten zerhauen, statt ihn zu lösen. Es zeigt sich bald, dass eine einzige allgemeine Lebenskraft für unsere Erklärungen unzureichend wäre, dass wir nicht allein eine besondere, für jede Art von lebenden Wesen annehmen müssen, sondern dass sie auch den Producten des Lebensprocesses mitfolgen würde, nachdem diese von dem lebenden Körper, worin sie entstanden, getrennt worden sind, da sie bei den chemischen Operationen, die wir mit demselben vornehmen, z. B. bei der sogenannten trocknen Destillation, Metamorphosen durchlaufen und neue, nach Art der organischen Natur zusammengesetzte Körper hervorbringen, ohne dem Einfluss der Organe eines lebenden Körpers unterworfen zu sein, indem sie dann nur den in der unorganischen Natur wirkenden Kräften gehorchen. Es bleibt uns also nur

Das Wesen der Substitutionen

rig, so weit wir es vermögen, in den organischen Processen die eigenthümlichen Umstände aufzusuchen, unter denen hier die allgemeinen Naturkräfte ihre Wirksamkeit ausüben. Aber dieselben Kräfte setzen dieselben Naturgesetze voraus und daraus folgt, dass, was wir aus den Gesetzen für die Verbindung der Elemente in der unorganischen Natur erfahren haben, auch auf die Verbindung in der organischen anwendbar sein muss.

„Da der einzige richtige Gang bei unseren Forschungen der ist, dass wir bei Aufsuchung des Unbekannten uns auf das Bekannte stützen, so muss auch hier der einzige rechte Weg sein, dass wir das, was von den Verbindungsgesetzen in der unorganischen Natur bekannt ist, zur Richtschnur in der Beurtheilung der Vereinigungsweise in der organischen nehmen. Jede andere Art fortzugehen, hiesse der Einbildungskraft freies Spiel lassen, welche in ihrer individuellen Mannigfaltigkeit bald unählige vergängliche Luftschlösser errichten würde¹⁾.“

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass Berzelius hier, in der Erfassung der Lebenskraft, zu einer Einfachheit und Klarheit gelangt war, zu welcher sich damals nur sehr wenige Forscher erhoben hatten. Im Verfolg dieser Ideen stellt er nun die Ansicht auf, dass sauerstoffhaltige organische Körper als Oxyde von zusammengesetzten Radicalen zu betrachten seien; dies stimme nicht allein in Hinsicht der Verbindungen organischer Oxyde mit unorganischen Basen und Säuren, sondern auch durch die Möglichkeit, den Sauerstoff gegen Schwefel und Halzbilder auszutauschen. Letzterer Umstand wäre, wenn die Wege zur Bewirkung dieses Austausches besser bekannt sein würden, für sich schon hinreichend, diese Ansicht unbestreitbar zu machen.

Dagegen könne man organische Körper nicht betrachten als zusammengesetzt aus Kohlenwasserstoff und Wasser, Kohlendioxid und Kohlensäure; denn eine solche Verbindungsart habe nichts Entsprechendes in der unorganischen Natur.

Bei Deutung der Substitutionserscheinungen geht nun Berzelius ebenfalls von Thatsachen der anorganischen Chemie aus und er gewinnt zunächst für die rationelle Formel der Trichlor-

essigsäure eine Vorstellung durch die der Chlorchromsäure, sowie sie H. Rose aufgestellt hat; dieser betrachtete sie als eine Verbindung von 1 At. Superchlorid mit 2 At. Säure = $\text{Cr Cl}_6 + 2 \text{Cr O}_3$. Die französische Schule aber fasste sie auf als eine Chromsäure, worin 1 At. Sauerstoff gegen 1 Aeq. Chlor ausgetauscht ist. Diese Ansicht sei nun unläugbar die einfachste, aber es werde ihr von der eigentlichen Substitutionstheorie, in dem Sinne genommen, worin diese Benennung gewöhnlich gebraucht wird, widersprochen, weil das Chromsuperchlorid durch Chlorverbindungen von anderen Radicalen substituirt werden kann, gleichwie in dem Eisenoxydoxydul das Eisenoxydul durch Manganoxydul, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd u. s. w., das Eisenoxyd durch Chromoxyd, Manganoxyd, Thonerde ersetzt werden kann.

Dumas' Acide chlor-acetique gehöre nun offenbar zu derselben Classe von Verbindungen. Das Radical Kohlenstoff ist darin verbunden mit Sauerstoff und mit Chlor. Sie kann auf der einen Seite Oxalsäure sein, worin die Sauerstoffäquivalente zur Hälfte durch eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten ersetzt sind, und auf der anderen Seite eine Verbindung von 1 At. Oxalsäure mit 1 At. Kohlensesquichlorid $\text{C}_2 \text{Cl}_6$. Die erstere Erklärung könne aber deshalb nicht als passend erscheinen, weil sie einen Austausch von $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff voraussetze und weil das Atomgewicht des neuen Körpers doppelt so gross sei, als diese Ansicht voraussetze.

Dumas gebe nun eine dritte Ansicht, die mit den beiden vorhergehenden unvereinbar ist und zufolge welcher das Chlor nicht mehr den elektronegativen Sauerstoff ersetzt, sondern den elektropositiven Wasserstoff; es werde ein Kohlenchlorid, $\text{C}_4 \text{Cl}_6$, angenommen, welches dieselben Eigenschaften wie das zusammengesetzte Radical $\text{C}_4 \text{H}_6$ oder Acetyl habe und welches in Verbindung mit 3 At. Sauerstoff eine Säure bilde, die im Wesentlichen mit der Acetylsäure übereinstimme.

Ohne jedoch im Voraus entscheiden zu wollen, welche von diesen drei Ansichten am längsten die Prüfung aushalte, so habe er doch daran erinnern wollen, dass die von Dumas entdeckte

Verbindung nicht einzig in ihrer Art sei, und dass die durch die gemeinschaftliche Verbindung eines Radicals mit Chlor und Sauerstoff entstehenden Zusammensetzungen noch auf andere Weise betrachtet werden könnten, als von Dumas angenommen worden sei; „denn es ist wichtig, dass Speculationen hierüber nicht ausschliesslich nach einer einzigen Seite hin gerichtet werden, wodurch einseitige und fehlerhafte Theorien entstehen können, da es als ziemlich entschieden angenommen werden kann, dass eine theoretische Ansicht, welche nicht alle Verbindungen derselben Art umfasst und gleich wahrscheinlich erklärt, selbst nicht versuchsweise in der Wissenschaft angenommen werden darf²⁾.“

In Anwendung dieser Ideen giebt hierauf Berzelius eine übersichtliche Zusammenstellung der hier in Frage kommenden Verbindungen; er unterscheidet dabei Verbindungen des Chlors mit einfachen und mit zusammengesetzten Radicalen; zu den ersteren rechnet er unter andern:

die von Regnault entdeckte $S Cl_3 + 2 S O_3$,
 die von H. Rose entdeckte $S Cl_3 + 5 S O_3$,
 J. Davy's Phosgen . . . $CCl_2 + CO_2$,
 Dumas' Chloressigsäure . . $C_2 Cl_6 + C_2 O_3$,
 die von H. Rose entdeckte $Cr Cl_3 + 2 Cr O_3$.

Von den Verbindungen des Chlors mit zusammengesetzten Radicalen wären hervorzuheben:

$2 C_4 H_6 Cl_3 + C_4 H_6 O_3$, von Malaguti durch Einwirkung von Chlor auf Aether erhalten.

$C_2 H_2 Cl_3 + C H_3 O_3$, von Laurent durch Behandlung von essigsauerm Methyloxyd mit Chlor dargestellt.

$C_{14} H_{10} Cl_3 + 2 C_{14} H_{10} O_3$, Chlorbenzoyl von Liebig und Wöhler u. s. w.

Diese Formulierungen Berzelius' fanden jedoch nur geringe Anerkennung und nicht mit Unrecht. Die Grundanschauung, dass die auf dem Felde der anorganischen Chemie gewonnenen Vorstellungen zur Deutung der Zusammensetzung organischer Körper anzuwenden seien, ist sicherlich richtig und unwiderlegbar, sie ist auch thatsächlich begründet durch die Aehnlich-

zeit der Natur ganzer Reihen von Elementen. Aber die Art der Durchführung dieser Idee dürfte in Bezug auf die Substitutionen als verfehlt anzusehen sein. Zwischen der Chlorchromsäure und der Trichloressigsäure besteht weder in dem Verhalten noch in dem Vorgange der Bildung Aehnlichkeit; letztere beschränkt sich lediglich auf die äusserliche, willkürliche Gruppierung der Formel und erinnert dies lebhaft an De la Rive's Bemerkung*). Was Berzelius durchzuführen sucht, ist, dass das Chlor als ein elektronegativer Körper niemals an die Stelle des Wasserstoffs treten und dessen Function erfüllen könne. Er leitet deshalb die Trichloressigsäure ab von zwei Molecülen Oxalsäure, worin der Sauerstoff des einen Molecüls durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt ist. In dieser Weise erschienen die Thatsachen den bisherigen elektrochemischen Vorstellungen entsprechend, denn Chlor und Sauerstoff sind elektronegative Körper und besitzen in ihrem ganzen Wesen mannigfache Aehnlichkeit; das Unerklärte aber blieb, wie durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure Oxalsäure entstehen sollte. Das das Wesen der Substitutionen Ausmachende ist eben der Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff und dies lässt sich durch eine blosse Formelgruppierung nicht abweisen^{a)}.

Indess wurden die Aufstellungen Berzelius' noch von andern Gesichtspunkten aus zurückgewiesen; und hier sind namentlich die Aeusserungen Liebig's, der doch in seinen Grundanschauungen mit Berzelius übereinstimmte, von besonderer Bedeutung.

In der Anmerkung, welche die Abhandlung Berzelius' schliesst, sagt Liebig: „Im Interesse der Sache selbst glaube ich erklären zu müssen, dass ich die Ansichten von Berzelius nicht theile, weil sie auf einer Menge von hypothetischen Voraussetzungen beruhen, für deren Richtigkeit jede Art von Beweis fehlt. Man hat in der unorganischen Chemie die sonderbare Erfahrung gemacht, dass das Mangan in der Uebermangansäure durch Chlor vertreten werden kann, ohne die Form der Verbindungen zu ändern, welche die Uebermangansäure mit den Basen

*) Vergl. Grundlage der modernen Chemie. S. 105.

zu bilden vermag. Eine grössere Unähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften kann es kaum geben, als die zwischen Mangan und Chlor; an eine Erfahrung dieser Art lässt sich keine Discussion knüpfen, wir sind gezwungen, die Thatsache für das gelten zu lassen, was sie an und für sich ist; Chlor und Mangan können sich in gewissen Verbindungen vertreten, ohne Aenderung der Natur der Verbindung. Ich sehe nicht ein, warum ein ähnliches Verhalten für andere Körper, für Chlor und Wasserstoff z. B., für unmöglich gehalten werden soll, und gerade die Auffassung dieser Erscheinungen, so wie sie von Dumas hingestellt wird, scheint mir den Schlüssel zu den meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben. Ohne zu leugnen, dass sich in einer grossen Anzahl von Verbindungen die Körper nach ihrer Stellung in der elektrischen Reihe vertreten, glaube ich, dass aus dem Verhalten der organischen Verbindungen der Schluss gezogen werden muss, dass eine allgemeine gegenseitige Vertretung von einfachen sowohl als von zusammengesetzten, nach Art der isomorphen Körper, als ein durchgreifendes Naturgesetz anzusehen ist, dass sogar eine gegenseitige Vertretung stattfindet zwischen Körpern, die weder eine ähnliche Form noch eine ähnliche Zusammensetzung besitzen. Diese Vertretung hängt ausschliesslich von der chemischen Kraft ab, die wir Verwandtschaft nennen, und wenn zwei Körper sich mit einander verbinden, von denen der eine einfach ist und der andere nicht, oder welche beide zusammengesetzt sind, so ist der Vorgang absolut derselbe, als wenn sie beide einfach wären. Dass nach vorgegangener Vereinigung Umsetzungen der Elemente bei vielen Körpern vor sich gehen, dies hat mit dem Act der Verbindung selbst nicht das Geringste zu thun.

„Ich habe deshalb das Chlorhydrat als Wasserstoffhyperoxyd betrachtet, in welchem die Hälfte des Sauerstoffs ersetzt ist durch Chlor, und nehme ebenfalls die Formel $\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}$ als den einfachsten und den wahrsten Ausdruck für die Zusammensetzung des sogenannten chromsauren Chromchlorids an; ich

glaube ferner, dass die Verbindung von H. Rose, $\text{S Cl}_6 + 5 \text{S O}_3$, aus $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} + \text{S O}_3$ besteht, und dass in Metalloxyden ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor oder Schwefel ersetzt werden kann. Ich gestehe zuletzt, dass ich keine Vorstellung über die Constitution und das Verhalten des Benzamids habe, wenn das Chlorbenzoyl nach der Formel $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{Cl}_6 + 2 \text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_3$ zusammengesetzt betrachtet wird ⁴⁾.

Bei einer anderen Gelegenheit bemerkt Liebig: „Berzelius hat in der organischen Chemie schon vor vielen Jahren die Analogie zwischen den unorganischen und organischen Körpern geltend gemacht. Er ist der erste gewesen, der die organischen Säuren, den Aether etc. als Oxyde zusammengesetzter Radicale betrachtet hat. Diese Ansicht war ein Leitstern in einem Labyrinth, in dem sich Niemand zurecht zu finden wusste. Wir können und dürfen diesen Führer nicht verlassen in allen Fällen, wo er uns Licht giebt und Unbekanntes aufklärt. Allein wenn auch die organischen Verbindungen in gewisser Richtung betrachtet, den unorganischen gleichen, so weichen sie in unzähligen andern davon ab; sie besitzen Eigenthümlichkeiten, die wir gelten lassen müssen, weil wir sie nicht erklären können. Dieses Geltenlassen führt nun zu weiteren Ansichten, in ihm liegt von selbst die Fortbildung, die Erweiterung und Vervollkommnung unserer Begriffe. Bis zu einem bestimmten Punkt folgen wir also den Principien der unorganischen Chemie, aber über diesen Punkt hinaus, wo sie uns verlassen, wo sie, anstatt Verwicklungen zu lösen, Verwicklungen schaffen, über diesen Punkt hinaus bedürfen wir neuer Principien.“

Diese Erwägungen des bedeutendsten Chemikers Deutschlands verhallten natürlicherweise nicht ohne bedeutenden Eindruck zu machen; sie verschafften der Substitutionstheorie auch dort Eingang und Anerkennung, wo die phrasenreiche Beredsamkeit der französischen Chemiker wirkungslos geblieben wäre; man darf jedoch dieselben auch nicht überschätzen. Denn wenn auch Liebig die Thatsache der Substitutionen unumwunden anerkannt hatte, so war er doch weit entfernt, die Folgerungen

Dumas' oder Laurent's daraus zu ziehen, er hatte damit noch nicht die „Theorie“ anerkannt. Man sieht dies am besten daraus, dass er nach jenen Aussprüchen und in demselben Bande, in welchem er die Abhandlung über das Gesetz der Substitutionen und die Theorie der Typen von Dumas zum Abdruck brachte, auch sofort das Irrige der Consequenzen und somit, wenigstens indirect, das der Grundlage nachwies. Derselbe brachte ferner den interessanten Brief des Herrn S. C. H. Windler aus Paris, in welchem die ganze Theorie mit dem köstlichsten Sarkasmus gezeiselt ist⁵⁾.

Indess brachten neue Erfahrungen neue Verwicklungen und die Deutung, welche Berzelius gegeben hatte, verlor immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Im Jahre 1842 entdeckte Melsens, dass durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf Trichloressigsäure bei Gegenwart von Wasser, also durch nascirenden Wasserstoff das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzt und so die ursprüngliche Essigsäure regenerirt werde; hieran schlossen sich dann noch die Beobachtungen von Kolbe, welche ergaben, dass auch der durch Elektrolyse aus dem Wasser freiwerdende Wasserstoff solche rückwärtsgehende Substitutionen bewirke. Damit war der Beweis von dem Statthaben der Substitutionen nach beiden Seiten hin geführt; man hatte erstens bewiesen, dass Chlor an die Stelle des Wasserstoffs ohne besondere Aenderung der Haupteigenschaften treten könne, man hatte ferner gesehen, dass aus dem Substitutionsproduct das Chlor wieder entfernt und durch Wasserstoff ersetzt werden könne.

Doch vermochte auch diese letztere Thatsache die Ueberzeugung Berzelius' von der Richtigkeit der elektrochemischen Theorie nicht zu erschüttern. Man würde jedoch diesen grossen Mann sehr missverstehen, wenn man seinen Widerstand nur der Gewohnheit der Meinung⁶⁾ oder der Vorliebe zu seiner eigenen Theorie zuschreiben würde; denn in der That sind durch die Substitutionslehre noch viel wichtigere Punkte in Frage gestellt.

Um oben erwähnten Thatsachen Rechnung zu tragen, übertrug Berzelius seine Auffassung der Trichloressigsäure als einer mit Kohlenstoffchlorid gepaarten Oxalsäure auf die Con-

stitution der Essigsäure; eigentlich war sie ihm Acetylsäure, d. h. die Sauerstoffverbindung des Radicals Acetyl $C_2H_3 + 3O$; nun erscheint ihm auch eine andere Auffassung zulässig; er meint: „Wenn wir uns die Zersetzung der Acetylsäure durch Chlor zu Chloroxalsäure ins Gedächtniss zurückrufen, so bietet sich noch eine andere Ansicht von der Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte Oxalsäure, deren Paarling C_2H_6 ist, gleichwie der Paarling in der Chloroxalsäure C_2Cl_6 ist, demzufolge die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings von C_2H_6 zu C_2Cl_6 bestehen würde.“ Diese Ansicht stehe in keinem Widerspruch mit den Verbindungen zwischen Acetyl und Chlor, auf welche alle sie anwendbar sei mit der Annahme, dass der Paarling dem Radical folge⁷⁾.

Damit war allerdings das Thatsächliche der Substitution zugegeben, anerkannt, dass Chlor an die Stelle von Wasserstoff in organische Verbindungen eintreten und dessen Rolle spielen könne. Und es ist nicht zu leugnen, dass von diesem Gesichtspunkte aus der Streit sich zu Ungunsten der Berzelius'schen Auffassung entschieden hatte. Dennoch erwies sich der Begriff der Paarlinge, der allerdings dem Worte nach von Gerhardt⁸⁾ stammte und welcher in der von Berzelius gebrauchten Anwendung bespöttelt⁹⁾ worden ist, als ein höchst fruchtbarer. Von ihm datirt ein neuer Aufschwung der Radicaltheorie; es gelang Kolbe unter Annahme der Substitution die organischen Säuren, die Aldehyde, Acetone, Alkohole u. s. w. in einfachster Weise von der Kohlensäure abzuleiten¹⁰⁾. Indess ist die weitere Entwicklung der classischen Chemie, so wie sie von Kolbe eingeleitet und bis auf den heutigen Tag fortgeführt worden ist, zunächst nicht Gegenstand dieser Schrift.

Aber hier haben wir noch zu untersuchen, wie eine neue, mit der bestehenden Auffassung scheinbar nicht zu vereinende Thatsache beschaffen sein muss, wenn sie den Sturz eines naturwissenschaftlichen Lehrgebäudes herbeiführen soll, von welcher Beschaffenheit insbesondere die Begriffe sein müssen, welche denselben bedingen. Es hat mir geschienen, dass man, nament-

lich in letzter Hinsicht, vielfach von unbegründeten und unklaren Voraussetzungen ausgegangen ist. Es wird sich deshalb empfehlen, zum Zwecke der Orientirung sich auf das Gebiet einer anderen Wissenschaft zu begeben, wo die hier in Betracht kommenden Punkte bereits mit entsprechender Klarheit und Sicherheit bestimmt sind. Ich wähle hierzu die umfassendste aller Wissenschaften, die Philosophie, und stütze mich auf die Ausführungen L. Feuerbach's, als des zuverlässigsten Führers in ihren vielfach verschlungenen Gängen; ihm selbst war hierin zunächst Hegel Muster und Vorbild¹¹⁾, er ging aber darin über Hegel hinaus, dass er dessen eigene „absolute“ Philosophie auch nur als eine besondere Entwicklungsphase des allgemeinen Erkenntnisprocesses erkannte und bestimmte.

Verfolgt man die Geschichte der Philosophie, so erscheint es auf den ersten Blick, als ob in den verschiedenen Systemen die verschiedensten, sich widerstreitendsten Ansichten nach und nach zur Geltung gelangt wären. Indess ist ihre Geschichte keineswegs eine Geschichte von zufälligen, subjectiven Meinungen, kein Repertorium von mitunter selbst abentheuerlichen Voraussetzungen, sondern sie weist einen nothwendigen, vernünftigen Fortgang auf, sie ist ein ununterbrochen fortlaufender Erkenntnissact; das Princip eines Systems ist gleichsam eine Phase der Wahrheit selbst; daher enthält die spätere, reichere Philosophie stets die Principien der früheren Systeme ihren wesentlichsten Bestimmungen nach in sich.

Die philosophischen Systeme sind keine Thesen, die das Individuum nach eigenem Gutdünken und Ermessen aufstellt so dass eine Widerlegung in dem Sinne stattfinden könnte, dass das Widerlegte als ein reiner gegenstandloser Irrthum oder gar Unsinn sich in Nichts auflöste. Sie sind nothwendige, unumgängliche Standpunkte der Erkenntniss. Jede Philosophie hat darum ein allen Ein- und Angriffen sich entziehendes Heiligthum, einen absolut unwiderleglichen Kern in sich.

Die philosophischen Systeme erfuhren aber nun von jeher eine doppelte Kritik: die Kritik der Erkenntniss und die Kritik des Missverständes. Die Widerlegung, welche die Kritik der

Erkenntniss charakterisirt, besteht entweder darin, dass der Begriff, der das Princip eines philosophischen Systems bildet, und in ihm für den absoluten, einzig wahren Begriff gilt, nur als ein bestimmter aufgezeigt wird oder darin, dass in einem Princip, das auf Totalität Anspruch machen will, der Mangel eines wesentlichen Momentes nachgewiesen wird, oder darin, dass die Bedeutung, die Stellung und Ausdehnung, die dem Grundbegriffe eines Systems in seiner wirklichen Entwicklung gegeben wird, im Widerspruche mit der Bedeutung erkannt wird, die er an sich, in der Idee des Systems hat, oder darin, dass gezeigt wird, dass die Leistungen eines Principis hinter den Forderungen zurückbleiben, die es an sich selbst stellt.

Die Kritik des Missverständes dagegen begreift das Princip eines Systems nicht, sie steht demselben kalt, fremd gegenüber, sie identificirt sich nicht mit demselben, sie hat stets andere Dinge im Kopf, als der Gegner; sie kann seine Ideen sich nicht assimiliren.

In derselben Weise nun lässt sich in den Naturwissenschaften eine Entwicklung der Ideen nachweisen und es ist auch hier die Aufgabe des Historikers, den Faden derselben zu erfassen und zu verfolgen. Die Lavoisier'sche Verbrennungstheorie z. B. erscheint allerdings flüchtig betrachtet als ein totaler Umsturz; der Chauvinismus hat sich auch mit dieser Wahrnehmung begnügt, denn er war dadurch befriedigt. Eine genaue Untersuchung dagegen hat gezeigt, „dass die antiphlogistische Theorie nach Princip und Material die Frucht der phlogistischen ist.“

„Die antiphlogistische Theorie ist nichts weniger als der Anfang einer neuen Wissenschaft, ja nicht einmal ein Sprung aus der alten Chemie in die Chemie der Neuzeit, sondern ein Stadium einer sich allmählig und stetig vollziehenden Entwicklung, das Glied einer Kette mit Vorhergehendem und Nachfolgendem eng und unlöslich verbunden.“

Würden wir hier den Untersuchungen Volhard's vollständig beistimmen, so hätte Lavoisier lediglich erkannt, dass das Phlogiston als Princip zur Erklärung der Verbrennung un-

genügend sei, weil eine Seite des Vorgangs, nämlich die Gewichtsvermehrung, im Widerspruche mit demselben stand; er habe ferner gezeigt, dass der von Priestley und Scheele entdeckte Sauerstoff der Träger der Verbrennung sei; seine Theorie ist eine Frucht erweiterter Erkenntniss, indem dieselbe nicht allein bereits Erklärtes umfasste, sondern eine noch dunkle Seite des Vorganges aufhellte¹²⁾.

Die Kritik aber, welche das Berzelius'sche System durch Dumas erfahren hat, war eine Kritik des Missverständes und seine darauf gegründete Theorie ein Product desselben.

Dumas erkennt eine organische Entwicklung der Wissenschaft nicht an, er erkennt nur verschiedene Ansätze, Sprosse, die da und dort zufällig hervorkommen, um anderen ebenso zufälligen wieder Platz zu machen. Sein geschichtlicher Sinn offenbart sich in den Worten:

„C'est l'influence de la nature des molécules que Lavoisier a si bien définie; c'est celle de leur poids que M. Berzelius a caractérisée par ses immortals travaux. On peut dire que les découvertes de M. Mitscherlich se rapportent à l'influence de leur forme, et l'avenir prouvera si les travaux actuels des chimistes français sont destinés à nous donner la clef du rôle qui appartient à leur position;“

sein logischer in:

„Voilà donc en présence deux systèmes: l'un qui attribue le rôle principal à la nature des éléments, l'autre qui le réserve pour le nombre et l'arrangement des équivalents. Poussé à l'extrême, chacun d'eux, suivant mon opinion, se trouverait conduire à l'absurde¹³⁾“ *).

Bei seiner grossen Oberflächlichkeit war Dumas nicht im Stande, sich die Frage vorzulegen, noch weniger dieselbe zu lösen: wie denn ein naturwissenschaftlicher Begriff beschaffen sein muss, der bestimmt ist, einen veralteten aber wahren zu ersetzen. Ein echter naturwissenschaftlicher Begriff drückt eben eine bestimmte, nothwendige Phase in der Erkenntniss der Natur aus; wird man nun genöthigt durch eine Reihe neuer

*) Vergl. Grundlage der modernen Chemie. S. 97.

Erfahrungen denselben durch einen neuen, wahren Begriff zu ersetzen, so muss dieser die erklärenden Momente des ersteren vollständig, aber in allgemeinerer, weitere Erkenntniss in sich schliessender Form enthalten. Die Chemie unserer Zeit wird nun durch die Vorstellung von Elementen bestimmt; den Grund der Verschiedenheit der Natur der Elemente ersah Berzelius, und, wie wir annehmen, mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, in ihrem verschiedenen elektrochemischen Verhalten. Dass aber die Existenz verschiedener Elemente nur begründet ist in der Verschiedenheit ihrer Natur, das ist das Axiom, welches, wenn auch unausgesprochen, unsere ganze Vorstellung beherrscht.

Die Substitutionstheorie behauptet aber, dass die Lagerung in erster, die Natur in zweiter Linie bestimmend sei; sie greift also nicht nur die elektrochemische Theorie, sondern das Axiom an, worauf dieselbe sich stützt, wovon dieselbe eine Consequenz ist. Daraus geht mit logischer Nothwendigkeit hervor, dass jene Theorie in ihrem Princip absolut falsch ist; denn wir können uns eine Chemie ohne Elemente nicht vorstellen, wir können uns dermalen ohne diesen Begriff nicht behelfen.

Nun haben wir aber früher schon gesehen, dass jene Theorie nur einen sehr beschränkten Kreis von Erscheinungen erklärt, dass sie innerhalb dieses beschränkten Kreises zur Erklärung noch eine Reihe unbewiesener Hypothesen bedarf, dass sie That-sachen willkürlich dreht und wendet, dass sie denselben Zwang anthut, ja dass sie Grundgesetze der Chemie frevelnd verletzt.

Wenn wir also die Substitutionen erklären wollen, so müssen wir von dieser Theorie ganz absehen.

Kolbe ist der Ansicht, dass man die Frage, ob der elektro-positive Wasserstoff und das elektronegative Chlor in einem Zustand existiren, wo sie sich ihrer elektrochemischen Eigenschaften so weit entäusserten, dass sie sich in ihren Verbindungen vertreten könnten, bejahen dürfe. Es sei eine längst bekannte Thatsache, dass manche Elemente im freien Zustande andere und zwar schwächere Affinitäten besässen, als im Momente ihres chemischen Freiwerdens. So könne der Wasserstoff im *status nascens* die Salpetersäure desoxydiren, während er, im gas-

förmigen Zustände einmal abgeschieden, dieselbe völlig unverändert lasse. Daraus gehe hervor, dass der einmal abgeschiedene Wasserstoff einen anderen Platz in der elektrochemischen Spannungsreihe einnehme, als der im *status nascens* befindliche; es sei mit anderen Worten der Wasserstoff nicht absolut elektropositiv; eine analoge Vorstellung lasse sich auf das elektronegative Chlor anwenden.

Den unzweideutigsten Beweis für die Annahme, dass ein und derselbe Körper unter gleichen äusseren Umständen bald starke Verwandtschaftskräfte äussere, bald als indifferenter Körper sich zeige und so einen durchaus verschiedenen elektrochemischen Charakter annehme, liefere der amorphe Phosphor, der in seinem chemischen Verhalten ein so grosses Abweichen von dem normalen aufweise, dass man beide für verschiedene Elemente halten würde, wenn man sie nicht in einander überführen könnte. Nach solchen Erfahrungen dürfe man die Möglichkeit nicht bezweifeln, dass auch Wasserstoff und Chlor in einem anderen Zustande existiren könnten als in dem gewöhnlichen; sie könnten da, wo sie einander substituirt, in ihren Eigenschaften so ähnlich sein, als etwa Sauerstoff und Schwefel. Sollte sich diese Ansicht als richtig erweisen, so würde damit der Widerspruch, in dem die Substitutionerscheinungen mit der elektrochemischen Theorie zu stehen scheinen, gehoben sein. Immerhin aber würde man leichtsinnig handeln, wollte man auf Grund einer einzigen Thatsache sogleich eine Theorie verwerfen, welche sich bis jetzt als zuverlässige Führerin in der Wissenschaft bewährt hat. Manche paradoxe Erscheinung habe erst in späterer Zeit eine befriedigende Erklärung gefunden¹⁴⁾.

Einen weiteren werthvollen Beitrag zur Erkenntniss dieser Erscheinungen lieferte Mohr; das Verdienstvolle desselben besteht in der strengen Sonderung und Unterscheidung. Mohr macht darauf aufmerksam, dass man unter Substitution die ungleichartigsten Erscheinungen zusammengefasst habe. So habe Dumas als einen Fall der Substitution

| | |
|-----|-----------------------------------|
| | die Ameisensäure . . . $C_2H O_3$ |
| und | die Chlorameisensäure $C_2H Cl_3$ |

aufgeführt; hier werde der Sauerstoff durch Chlor vertreten. Dies sei aber viel leichter zu begreifen und nicht zu verwechseln mit der Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor. Man könne sich deshalb auch den Widerspruch von Berzelius erklären, „der gewiss die Thatsache nicht in Abrede stellte, aber sich doch nicht ein Naturgesetz von so seltsamer Form ohne Entschuldigung wollte in die Hand drücken lassen.“

Mohr unterscheidet Substitutionen durch Gleichartiges und Substitutionen durch Ungleichartiges. Zu den ersteren gehören die Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle, des Sauerstoffs durch Haloïde und deren Verwandte, Schwefel, Selen u. s. w.; von den letzteren haben wir nur den einen Hauptfall, die Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor oder Haloïde überhaupt. Diese Thatsache als feststehend zugegeben, so könne man doch darin nur etwas höchst Unbegreifliches finden, dass sich Elemente von so entgegengesetzter, feindseliger Natur ohne Veränderung in den wesentlichen Eigenschaften vertreten können. Dass Jod durch Brom, dieses durch Chlor vertreten werde, sei wegen der Aehnlichkeit der Eigenschaften leicht zu begreifen, ebenso dass Schwefel durch Selen, Natrium durch Kalium, Kalk durch Baryt, Salpetersäure durch Schwefelsäure verdrängt und vertreten werden, sei ohne Schwierigkeit einzusehen; dagegen würde es sehr seltsam erscheinen, wenn man Kali durch Schwefelsäure, Baryt durch Salpetersäure, Kalk durch Phosphorsäure wollte vertreten lassen und das seien ganz ähnliche Voraussetzungen wie bei der Vertretung von Wasserstoff durch Chlor. „Das Unbegreifliche lag darin, dass man diese beiden so sehr verschiedenen Fälle in einen zusammenwarf, und dass man das Unerklärliche mit dem Selbstverständlichen erklären wollte.“

Die Ursache der Substitutionen sucht nun Mohr in der verschiedenen Verwandtschaft, welche die Componenten der aufeinander einwirkenden Verbindungen gegenseitig äussern. Es entstehen dadurch drei ganz verschiedene Fälle von Substitution:

1) Der verdrängende Körper hat starke Verwandtschaft zu dem verdrängten, aber schwache zu dem Rest; es müssen dann

zwei Atome Chlor verwendet werden, um ein Atom Wasserstoff zu ersetzen, z. B. in der Chloressigsäure und in anderen Kohlenwasserstoffen.

2) Der verdrängende Körper hat geringe Verwandtschaft zu dem zu verdrängenden, und ebenso zu dem Rest; in diesem Falle muss der verdrängende einen Körper mitbringen, der grössere Verwandtschaft zu dem zu verdrängenden hat, als er selbst. Auch hier wirken zwei Atome aber ungleichartige, z. B. Chloräthyl und Schwefelkalium. Der Schwefel bringt das Kalium mit, welches grosse Verwandtschaft zu Chlor hat; es entsteht also Chlorkalium und Schwefeläthyl.

3) Der verdrängende Körper hat keine Verwandtschaft zu dem verdrängten, aber starke zu dem Rest; in diesem Falle genügt ein Atom, um ein Atom auszuschneiden und zu ersetzen. Beispiel: Jodkalium und Chlor.

In organischen Verbindungen könne nun Chlor zugleich in zweierlei Qualität vorhanden sein: Sauerstoff und Wasserstoff vertretend.

Behandelt man Eisessig mit Phosphorsuperchlorid, P Cl_5 ($\text{O} = 8$), so findet Zersetzung statt nach der Gleichung:



In der Verbindung $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ stehe 1 At. Chlor an Stelle von 1 At. Sauerstoff; sie führt den Namen Acetylchlorid nach der Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale, worin Acetyl = $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ gesetzt wird, oder Acetyloxychlorid, wenn man das Radical C_4H_3 annehme. Man könne beides mit gleicher Sicherheit thun, da keines dieser Radicale existire.

In der Monochloressigsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl O}_3$ stehe Chlor an Stelle von 1 At. Wasserstoff durch ungleichartige Substitution. Behandle man diese mit P Cl_5 , so erhält man die Verbindung $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl O}_2\text{Cl}$ oder das Monochloracetylchlorid, darin ist 1 At. Chlor statt Wasserstoff und 1 Atom statt Sauerstoff vorhanden.

In der organischen Chemie werde nun vorzugsweise die Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor oder die Vertretung im Radical selbst mit dem Namen Substitution bezeichnet. „Sie ist

im Sinne der elektrochemischen Theorie

ihrem inneren Wesen nach aus zwei Momenten zusammen das Chlor verbindet sich zuerst mit dem zu verdichten Wasserstoff zu Chlorwasserstoff und ein anderer Theil des Wasserstoffs setzt sich an die Stelle des Wasserstoffs.“ „Die Substitution erklärt sich durch die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff, die in der unorganischen Chemie ermittelt ist ¹⁵⁾).

Mohr hat hier, nach meiner Meinung, den Cardinalpunkt im Wesen der Substitution aufgedeckt, hier ist auch der Grund, wo diese Erscheinungen uns klar und durchsichtig erscheinen, hier hat deshalb auch die Erklärung anzuheben.

Die französischen Chemiker ersahen das Wesen der Substitution in allen Erfahrungen widersprechenden Theil, nämlich im Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor; die ihnen eigenthümliche Neigung zu einseitigen Abstractionen, verbunden mit dem übererbten antihistorischen Sinne erzeugten nun jene Theorie, die sich in diametralem Gegensatze zu dem bereits Erkannten befindet. Der deutsche Chemiker mit seinem conservativen Verstande mit seiner Neigung an bereits Erkanntem anzuknüpfen, sucht darauf zurückzuführen, ersieht auch die den bisherigen Vorstellungen entsprechende Seite, erblickt den Grund der Substitution in der Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff.

Von hier aus gesehen ist es nun auch leicht, ein richtiges Verständniss anzubahnen, wenn man der Deutung der fröhen Erscheinungen den Molecularbegriff zu Grunde legt. Man würde ganz sicherlich zu der nachfolgenden Auffassung kommen sein, wenn er sich nicht gegen diesen Begriff aus grosser Vorsicht ablehnend verhielte ¹⁶⁾.

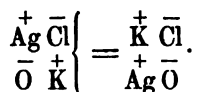
Man versteht bekanntlich unter Molecül die kleinste Theilung eines Elementes oder einer Verbindung, welche im freiesten Zustande existiren kann. Die Molecüle von Elementen und Verbindungen sind dadurch auf einen gemeinsamen Gesichtspunkt zurückgeführt, sie sind dadurch etwas Vergleichbares geworden und unterscheiden sich von einander sehr einfach dadurch, dass die erstere chemische Vereinigungen gleichartiger, letztere chemische Vereinigungen ungleichartiger Atome sind. Es ist hiemit der Ort, den Werth dieser Vorstellung eingehend nachzu-

es genügt darauf aufmerksam zu machen, dass dieselbe einen Bestandtheil aller heute bestehenden Theorien bildet.

Es ist nun klar, dass, wenn das Molecül eines Elementes eine chemische Verbindung gleichartiger Atome ist, in diesem auch dieselben chemischen Kräfte wirksam sein müssen, welche in dem Molecül von ungleichartigen Atomen wirksam sind. Nach der Vorstellung der elektrochemischen Theorie ist nun die Ursache der chemischen Vereinigung der elektrochemische Gegensatz, die ungleichartigen Atome legen sich mit ihren entgegengesetzten Polen an einander und halten sich mit entsprechender Kraft fest. Es muss demgemäss in den zu einem Molecül vereinigten gleichartigen Atomen ebenfalls ein elektrochemischer Gegensatz vorhanden sein, der die Ursache ihrer chemischen Vereinigung ist. Diese Vorstellung erscheint also lediglich als die logische Consequenz der ersteren, sie steht und fällt mit jener; sie ist im Uebrigen bereits vollständig in den Voraussetzungen Berzelius' enthalten, nach welcher „einfache und zusammengesetzte Atome elektrisch polarisch sind; der eine Pol hat bei den meisten derselben eine überwiegende Kraft, die hinsichtlich des Grades des Uebergewichts bei ungleichen Körpern sehr ungleich ist. Diejenigen, bei denen der $+$ Pol vorherrschend ist, nennen wir elektropositive und die, bei denen der $-$ Pol prädominirt, elektronegative Körper.“ Das Molecül ist also eine wesentlich chemische Vorstellung, was schliesslich noch daraus hervorgeht, dass wir es nicht durch mechanische, sondern nur durch chemische Kräfte theilbar annehmen.

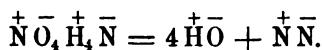
Diese Vorstellung ist nun auch in ihrer specielleren Fassung keine wesentlich neue: Brodie hat sich derselben schon bedient, um gewisse chemische Zersetzungen zu erklären. Zwei Stoffe verbinden sich gemäss der eingehenderen Betrachtungen Brodie's nur dann mit einander, wenn sie sich im chemisch polaren Zustande befinden. Silber oxydirt sich in der Luft und im gewöhnlichen Sauerstoff nicht, weil Sauerstoff und Silber bei Berührung nicht polar werden. In dem Chlorsilber ist nun das Silber elektropositiv, das Chlor elektronegativ, in dem Kaliumoxyd ist das Kalium chemisch positiv, der Sauerstoff chemisch negativ

Wenn beide, Chlorsilber und Kalium, zusammenkommen, so entsteht Silberoxyd und Chlorkalium:

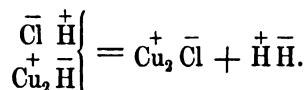


Brodie hat ferner diese Vorstellung benützt, um die so erkwürdige Reduction, welcher gewisse Superoxyde bei gegenseitiger Einwirkung unterliegen, zu erklären; so wird bekanntlich Wasserstoffsuperoxyd und Silberhyperoxyd durch gegenseitige Einwirkung in Wasser, Silber und indifferenten Sauerstoff zerlegt; analog verhalten sich Wasserstoffsuperoxyd und Ueberangansäure.

In gleicher Weise erkläre sich die Bildung von Stickstoff durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammoniak:



Kupfer und Chlor verbinden sich beide mit Wasserstoff; in beiden ersteren sind ihrer chemischen Natur nach entgegengesetzt; der Wasserstoff ist im Chlorwasserstoff chemisch positiv, in der Kupferverbindung chemisch negativ. Kommen nun Chlorwasserstoff und Kupferwasserstoff zusammen, so entstehen Kupferchlorid und freier Wasserstoff:



Diese Vorstellungen Brodie's¹⁷⁾ bilden die Grundlage zur Erklärung der Substitutionsvorgänge. Wir würden jedoch in eine eigenthümliche Schwierigkeit gerathen, wenn wir in dem Molecül der Elemente nur die gebundenen Polaritäten der gleichartigen Atome annehmen wollten: es würde uns dadurch nicht klar werden, warum überhaupt eine Reaction eintritt. Diese Schwierigkeit aber wird gehoben, wenn wir zu der ursprünglichen Vorstellung Berzelius' zurückkehren, wonach jedes Atom polarisch ist. Ein Molecül Chlor kann man sich als



gebildet vorstellen. Das Chloratom mit freier — Elektricität bestimmt die elektronegative Natur des Chlormolecüls, das Chloratom mit freier aber geringerer + Elektricität übt aus diesem Grunde zunächst keinen Einfluss. Das Chloratom mit freier — Elektricität leitet die Reaction ein, in Berührung mit dem elektropositiven Kohlenwasserstoff, worin wieder den elektropositiven Bestandtheil der Wasserstoff, den elektronegativen der Kohlenstoff bildet, verbreitet sich über denselben nur elektronegative Elektricität, während seine elektropositive Elektricität nach dem elektropositiven Chloratom abfließt oder die darauf befindliche elektronegative Elektricität neutralisirt; das letztere wird abgestossen, beladen mit freier + Elektricität, das erstere reisst den Wasserstoff vom Kohlenstoff los und verbindet sich mit demselben. Das elektropositive Chloratom vermag in Gegenwart des elektronegativen Kohlenstoffs keine elektronegative Spannung zu gewinnen, es bleibt elektropositiv, wird als solches angezogen und tritt in die Verbindung an Stelle des Wasserstoffs ein.

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 31, S. 8 u. 9.

²⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. 19. Jahrgang, S. 373.

³⁾ Vergleiche: Kolbe, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. 1854. S. 37.

⁴⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 33, S. 308.

⁵⁾ Herr S. C. H. Windler in Paris theilt darin mit, dass es ihm durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf essigsaures Manganoxydul gelungen sei, ein Product zu erhalten, welches den Wasserstoff, den Sauerstoff, den Kohlenstoff und das Mangan Atom für Atom durch Chlor ersetzt enthalte. Dieser Chlore filé werde als Material für Nachtmützen jedem anderen vorgezogen.

⁶⁾ Herr Kekulé bemerkt in seinem Lehrbuch der organischen Chemie Bd. 1, S. 71 Folgendes: „Die Gewohnheit einer Meinung erzeugt oft die völlige Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit; sie verbirgt die schwächeren Theile davon und macht uns unfähig, die Beweise dagegen anzunehmen.“ So sagt Berzelius, man könnte meinen prophetisch, gelegentlich der Entwicklung der elektrochemischen Hypothese (Lehrbuch 1827, Bd. 3, S. 50). In der ganzen Entwicklung der Wissenschaft ist dies auf keine Aussicht mit grösserem Recht anwendbar, als auf die elektrochemische Hypothese selbst.“

Nun, Herr Kekulé hat in seiner Rectoratsrede gezeigt, dass er unter der Gewohnheit einer Meinung nicht mehr leidet, sondern jetzt vorwiegend

diese niedere Form des wissenschaftlichen Gallimatthias cultivirt, welche Kolbe kurz und treffend als „eine Collection grober Styl- und Gedankenfehler“ bezeichnet hat. Siehe: Kolbe, Kritik der Rectoratsrede von August Kekulé: „Ueber die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie.“ 1878. Separatabdruck S. 9. Kekulé wird sicher in dieser Kritik eine Anerkennung finden, da nunmehr zwischen Kolbe und ihm genau dasselbe Verhältniss besteht, wie seiner Zeit zwischen Berzelius und Laurent. Vergl. S. 27 dieser Schrift.

7) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. 1, S. 709.

8) Der Begriff Paarung ist für die Chemie beider Richtungen ein durchaus wichtiger; ich gebe in dem Nachfolgenden eine Zusammenstellung dessen, was die historisch-kritischen Untersuchungen von Kopp und Blomstrand festgestellt haben; ich hoffe, dass ich damit dem tiefer eindringenden Fachmanne Willkommenes biete.

Kopp berichtet in seiner „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“: „Eine Erklärung dafür, dass doch zwei Substanzen, deren empirische Formel Chlor in der einen wie Wasserstoff in der anderen ersetzend zeigen, in ähnlicher Weise Verbindungen einzugehen vermögen, versuchte Berzelius jetzt auf Grund der Vorstellung, dass einem in gewisser Art sich verhaltenden Körper ein anderer zugefügt und ihn in Verbindungen begleiten könne, ohne an dem Verhalten jenes Körpers etwas Wesentliches, ohne namentlich sein Verbindungsvermögen zu ändern.“ S. 612.

„Bei der Erörterung der Frage, bis zu welchem Verhältnisse wohl Sauerstoff einem organischen Radical zutreten könne, hatte Berzelius hier (Jahresbericht 1838) noch einmal daran erinnert, dass es eine zwar wohl constatirte aber bis dahin für die organischen Verbindungen weniger in Betracht gezogene Verbindungsart gebe: die nämlich, wo das saure Oxyd eines einfachen oder zusammengesetzten Radicals mit einer anderen Substanz vereinigt sei, ohne dabei sein Vermögen, sich mit Basen zu verbinden, zu verlieren.“ S. 615.

„Jene Vorstellung gestaltete sich zu einer besondern Lehre: der von den gepaarten Verbindungen. Als Paarung (accouplement) hatte Gerhardt 1839 (Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. 72 p. 184) eine gewisse Art der Vereinigung organischer Substanzen mit unorganischen bezeichnet, bei welcher sich beide innig zu einer Verbindung zusammenfügen, in der die charakteristischen Eigenschaften der beiden Substanzen nicht mehr erkennbar seien, das Verbindungsvermögen der einen, einer unorganischen Säure z. B. aber noch erhalten sei; die andere in die Zusammensetzung einer solchen gepaarten Verbindung eingehende Substanz war von ihm als der Paarling (la copule) benannt worden. Bei der Besprechung der damals bekannt gewordenen sogenannten Platinbasen: dass Ammoniak in ihnen das eigentliche basisch Wirksame sei, in seinem Jahresbericht für 1840 nahm Berzelius diese Kunstausrücke an, und er bezeichnete nun als gepaarte Säuren und Basen solche Vereinigungen einer Säure oder einer Base mit noch Anderem, dem Paarling, welche mit dem ursprünglichen Sättigungsvermögen der Säure oder der Base ohne Abscheidung des Paarlings Salze zu bilden vermögen. An Stelle der der Substitutionstheorie entsprechenden Formeln, welche ganz empirische seien, gab Berzelius auf Grund des über gepaarte Verbindungen Erkannten

solche, welche er als rationelle betrachtete. Mehr wie einmal war er allerdings in der Lage, selbst bemerken zu müssen, dass die Beziehungen gewisser Verbindungen sehr einfach durch die ersteren Formeln ausgedrückt werden; aber das Einfachste, fügte er dann bei, sei nicht immer das Richtige. Auf dem einmal betretenen Wege musste aber Berzelius, wollte er nicht zurückgehen, weiter vorwärts schreiten, als dies zuerst für ihn zu vermuthen gewesen war.“ S. 620.

Blomstrand, der das schöne Verdienst besitzt, nach längerer Zeit zuerst in einem umfassenderen, tiefer eindringenden Werke: „die Chemie der Jetztzeit“ etc. die imponirende Grösse Berzelius' unserer verflachten Gegenwart näher gerückt zu haben, hat die Frage, inwieweit Berzelius bezüglich des Begriffs Paarung in Abhängigkeit von Gerhardt gerieth, in, wie mir scheint, durchaus sachgemässer und erschöpfender Weise gelöst; ich kann die Resultate seiner Untersuchung dem Fachmanne nicht vorenthalten. Blomstrand sagt:

„Man will also beweisen, dass Berzelius von Gerhardt seine ganze Paarungstheorie entlehnte, höchstens einige theoretische Speculationen hinzuthat, und damit nicht weiter kam, als bis zum Missbrauchen der von Gerhardt entlehnten Bezeichnung. War Berzelius' Ansicht falsch, so war sie wenigstens nicht von Gerhardt entlehnt.

„Dass das Wort Paarung von Gerhardt erfunden worden ist, hat Niemand bestritten, wenigstens nicht Berzelius. Weil die Thatfachen, auf denen der Begriff ruht, jedenfalls länger bekannt sind, als der 1839 construirte Name, so könnte auch der wissenschaftliche Begriff älter sein als der Name.

„Lassen wir die Thatfachen reden.

„1833 (Jahresb. S. 339) sagt Berzelius über die Weinphosphorsäure, „dass der Alkohol als integrierender Theil der Säure und nicht als ein damit verbundenes Oxyd betrachtet werden muss.“ 1835 (S. 353) wird Mitscherlich's Benzidschwefelsäure mit den Säuren zusammengestellt, für welche „die Weinschwefelsäure und die Indigoschwefelsäure als Prototypen betrachtet werden können“; 1837 (S. 238) „lässt sich beweisen, dass die Mandelsäure Liebig's eine von diesen Verbindungen sei zwischen Säuren und einem organischen Körper, deren Beispiele jetzt zahlreich zu werden anfangen“; 1838 (S. 330 u. f.) stellt Berzelius gelegentlich einiger Betrachtungen über die organischen Radicale die Frage auf: „welche ist die grösste Zahl von Sauerstoffatomen, die in das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals eingehen kann? In der anorganischen Chemie ist 7 die höchste bestimmt beobachtete. Man kann nun fragen: wird nicht in der organischen Natur die Serie fortgesetzt bis $2R + 9O$, $2R + 11O$, $2R + 13O$, $R + 5O$, $R + 6O$ u. s. w.? Man kann sagen, dass die Radicale, welche aus mehreren Atomen bestehen, sich vergrössern und deshalb eine grössere Zahl von Sauerstoffatomen aufnehmen können. Wenn wir aber das Verhalten bei den in dieser Hinsicht grössten Radicalen oder denen der fetten Säuren mit bis zu 35 At. C zu Rathe ziehen, so begegnen wir den gewöhnlichen Zahlen $R + 3O$ und $2R + 5O$, worin über 100 brennbare Atome mit 5 O verbunden sind. Die Vermuthung scheint also berechtigt, dass auch in der organischen Chemie 7 die höchste Zahl sei (wie in der Schleimsäure u. s. w.). Es ist wahr, dass für die

Zusammensetzung vieler organischer Körper eine grössere Zahl von Sauerstoffatomen angegeben wird, aber bei zuverlässigen Analysen geht die Zahl selten bis 7.“ Es wird nun hierzu in einer Note bemerkt: „Hierbei muss erinnert werden, dass ich damit nicht sagen will, dass ich viele wiederholte und genau controlirte Analysen als unrichtig ansehen will, worin die Sauerstoffatome 7 übersteigen. Es giebt nämlich eine Verbindungsart, gut bekannt und constatirt, aber bisher für organische Körper weniger allgemein in Betracht gezogen, diejenige nämlich, bei welcher ein Oxyd eines organischen oder anorganischen Radicals sich mit einem nicht oxydirten Körper (z. B. Schwefelsäure mit Naphtalin), mit dem Oxyde eines organischen Radicals (z. B. Isäthionsäure, Indigoschwefelsäure), mit dem Chloride eines organischen oder anorganischen Radicals u. s. w. vereinigt, und dabei sein Vermögen behält, sich mit Basen zu verbinden, ohne dass der damit verbundene Körper abgeschieden wird. Liebig hat (Jahresb. 1837, S. 238) ein merkwürdiges Beispiel in der Mandelsäure gegeben, welche augenscheinlich aus 1 At. Formylsäure und 1 At. Bittermandelöl besteht, obgleich die Zahl der Sauerstoffatome in dem zusammengesetzter Atome nicht grösser ist als 5. Es ist höchst wahrscheinlich, dass viele bestimmt charakterisirte organische Körper eine solche complicirte Zusammensetzung haben“ u. s. w. S. 392 desselben Berichtes theilt er seine schon vorher ausgesprochene Ansicht mit, dass „die organischen Salzbasen Verbindungen sind von organischen Oxyden mit Ammoniak, und dass der Ammoniakgehalt die Möglichkeit, sich mit Säuren zu verbinden, bedinge.“ S. 509 findet er seine Ansicht auch auf das Phloridzin von Stass (Zucker und Phloretin), anwendbar und endlich S. 352 stellt er für Dumas' Chloressigsäure die bekannte Paarungsformel $C_2 Cl_3 + C_2 O_3$ auf, worin man „wiederum einer Verbindungsart begegnet, wovon viele Beispiele bekannt sind, sowohl einfache wie zusammengesetzte Radicale enthaltend und worunter einige die Eigenschaft haben, dass das Oxyd mit Basen verbunden werden kann, ohne dass die Verbindung mit dem Chloride aufgehoben wird.“

„Die von Limpricht und Kekulé citirte Definition des Paarungsbegriffes war also bereits mehrere Male von Berzelius gegeben, als Gerhardt das, was schon Jedermann bekannt war, mit einem besonderen Namen bezeichnete. Berzelius säumte nicht, den Namen anzuwenden, weil derselbe der eigenthümlich innigen Bindung einen sehr passenden Ausdruck gab und weil er keinen Anlass hatte, durch das Einführen einer neuen Bezeichnung seinen eigenen Namen zu verherrlichen. Es handelte sich, wie sich Berzelius selbst äussert, rücksichtlich Dumas' Betrachtungen über die Paarungen und die 7 Sauerstoffatome (Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 5, S. 353) „um eine Idee, welche, wenn die Wissenschaft dazu reif genug ist, sich einer grösseren Zahl von Naturforschern gleichzeitig aufdrängen muss, weil sie nothwendig Allen in die Augen fällt.“

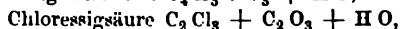
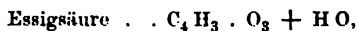
„Was aus Berzelius' Paarungsformeln durch Kolbe und Wurtz geworden ist, weiss jetzt die Wissenschaft.“

„Gerhardt verliess seine mit Berzelius' Ansichten ziemlich übereinstimmende erste Paarungsdefinition, weil die Constitutionsformeln von Berzelius auf irgend welche Weise zu blossen Reactionsformeln um-

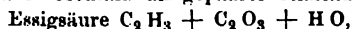
gewandelt werden mussten. Er suchte vergebens auf diesem Wege einen genügenden Ausdruck für die Thatsachen, bis er zuletzt zu der ursprünglichen Auffassung zurückkehrte, aber doch so, dass er jetzt statt von gepaarten Säuren von „radicaux conjugués“, statt von „copules“ (Paarlinge) von „radicaux constituants“ sprach.“ Blomstrand, l. c. S. 80 und 81.

Diese Auseinandersetzung zeigt unwiderleglich, dass bei Berzelius der Begriff Paarung durch strenge Induction nach und nach entstanden ist. Wenn den modernen Chemikern eine solche Entwicklung eines Begriffes sonderbar erscheint, so rührt dies meines Erachtens daher, weil ihnen eben die Methode der Induction mehr oder minder abhanden gekommen ist; um Worte waren und sind sie nie verlegen, aber dem dazu gehörigen Begriff überlassen sie sehr häufig der individuellen Wahl.

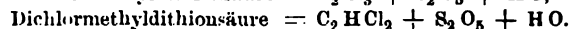
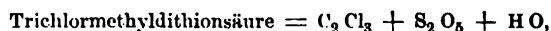
⁹⁾ Das Verdienst, dies gethan zu haben, fällt auch hier wiederum Kekulé zu; derselbe bemerkt (Lehrbuch S. 74): „Als es gar Melsens 1842 gelang, aus Trichloressigsäure wieder Essigsäure zu erzeugen, da war die Ansicht, dass beide Säuren keine Aehnlichkeit zeigten und deshalb durch verschiedene rationelle Formeln dargestellt werden müssten, nicht mehr haltbar. Da man es früher für unzulässig erklärt hatte, die Chloressigsäure für der Essigsäure analog zusammengesetzt zu halten und sie als gepaarte Oxalsäure betrachtet hatte,



so änderte man jetzt nicht die Formel der letzteren, man betrachtete vielmehr die Essigsäure ebenfalls als gepaarte Oxalsäure,



und man fand einen besonderen Beweis dafür gerade in dem Umstande, dass es gelinge, „dass Chlor im Paarling durch Wasserstoff zu substituiren.“ Die interessanten, von Kolbe entdeckten Körper (Methyldithionsäure etc.) wurden in ähnlicher Weise aufgefasst und gaben für die Richtigkeit dieser Ansicht den Beweis:



Die eine entstand aus der anderen, „indem ein Atom Wasserstoff in den Paarling eintrat und in ihm ein Atom Chlor ersetzte.“ Kurz. Berzelius entwickelte jetzt selbst die Substitutionstheorie: das Chlor war im Stande, eine gleich grosse Anzahl von Wasserstoffatomen zu ersetzen, die Substitution fand aber nur im Paarling statt. Was widersinnig gewesen, so lange man es ohne Hypothese betrachtet hatte, wurde „überraschend klar und einfach,“ nachdem man die Hypothese der Paarlinge hinzu gethan hatte.“

¹⁰⁾ Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper von H. Kolbe. (Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 293 bis 332.)

¹¹⁾ Ludwig Feuerbach, Philosophische Kritiken und Grundsätze. Sämmtliche Werke, 2. Bd., S. 1, 4, 18, 19.

¹²⁾ Jacob Volhard, Die Begründung der Chemie durch Lavoisier. Separatabdruck aus dem Journal für praktische Chemie. Ich habe

obige Ausführungen Volhard's angeführt, weil sie sehr gut zeigen, dass die antiphlogistische Auffassung sich aus der phlogistischen naturgemäss entwickelt hat; das ist meines Erachtens der Kern der Sache; keineswegs aber möchte ich Volhard in seinem Urtheil über die Bedeutung Lavoisier's beistimmen. Volhard drückt die Verdienste Lavoisier's allzu sehr nieder, bewegt sich dabei aber in Widersprüchen von sehr durchsichtiger Natur. So sagt er z. B. S. 7: „Sowie der chemische Theil der Aufgabe beginnt, hört Lavoisier's Fähigkeit auf.“ S. 9: „Seine Gedanken sind nie chemische, sondern physikalische, die chemischen Eigenschaften kann Lavoisier nicht in den Kreis seiner Gedanken ziehen.“ Unvereinbar damit findet sich noch auf derselben Seite folgende Stelle: „Die Anerkennung der wissenschaftlichen Verdienste Lavoisier's wäre sicherlich nicht geschmälert worden, wenn Lavoisier damit zufrieden gewesen wäre, den rechtmässigen Ruhm des scharfsinnigsten und genialsten Interpreten der Versuche anderer zu erwerben.“ Merkwürdig: der Mann versteht mit chemischen Thatsachen nicht zu denken; ist aber nichts desto weniger der scharfsinnigste und genialste Interpret der chemischen Versuche Anderer! Derselbe Widerspruch findet sich in folgenden Sätzen S. 44: „Am glänzendsten offenbart sich Lavoisier's Genie durch die Entzifferung der verworrenen Resultate von Priestley's Untersuchung über die Respiration. Aus den nämlichen Thatsachen, welche in der Hand Priestley's, ihres Entdeckers, bedeutungslos geblieben waren, verstand Lavoisier das Geheimniss der Respiration zu enthüllen.“

..... „Die Chemie des 18. Jahrhunderts hat die Summe von chemischen und physikalischen Erfahrungen angehäuft, welche das Verständniss des Verbrennungsprocesses bedingten, und sich soweit entwickelt, dass, um den Zusammenhang der Erscheinungen im Verbrennungsprocess zu durchschauen, weder hervorragendes schöpferisches Genie noch besondere Gabe der Beobachtung erforderlich waren, sondern ein von dem zünftigen Vorurtheil der veralteten und überlebten Hypothese unbefangener und klarer Geist. So konnte sich, was den Meistern der Wissenschaft verborgen blieb, deren ganzes Denken von der Idee des Phlogiston beherrscht war, dem unbefangenen Auge des Dilettanten enthüllen.“ S. 45.

Was ist nun ein Genie? Was ist ein Dilettant? Sicherlich kann ein Genie, das einer Wissenschaft eine neue Aera eröffnet, nicht ein Dilettant derselben Wissenschaft gewesen sein. Wenn aber Volhard der Meinung wäre, dass nur der ein Fachmann einer Wissenschaft ist, welcher auf dem Catheder wirkt und stirbt, so lehrt merkwürdiger Weise die Geschichte aller Wissenschaften, dass nicht immer die Fachmänner ihrer Wissenschaft neue Anregungen gegeben haben, sondern sehr häufig solche Dilettanten. Indess ist es unnöthig, dieser Thatsache näher zu treten, da sie gerade jetzt sehr eingehend ventilirt wird, leider in mehr gehässiger als kritischem Sinne.

Doch gestehen wir offen: Lavoisier war ein Genie, und wünschen wir, dass der Chemie bald wieder ein solches erstehe; denn die Meister des zünftigen Vorurtheils haben mehr als eine Phlogistontheorie aufgestellt!

¹²⁾ Comptes rendus, Bd. 10, S. 178.

¹⁴⁾ Kolbe, Lehrbuch etc., S. 30.

¹⁵⁾ Mohr, Mechanische Theorie etc., S. 194 u. f.

¹⁶⁾ Mohr bemerkt hierüber l. c. S. 145: „Der Begriff des Atoms aus dem Bedürfniss hervorgegangen, die Thatsache der einfachen Matriale zu erklären. Er ist ein geistiger Behelf, um eine merkwürdige und feststehende Thatsache zu erklären. Dabei haben wir nicht die entfernteste Idee über die Natur der Atome, ob sie Kugeln oder Würfel sind, ob sie durchsichtig oder nicht, welche Farbe sie haben u. s. w. . . Aus diesem Grunde sollte man von einem so unklaren Begriffe (begriffe) bescheidensten Gebrauch machen und demselben keine grössere Ausdeutung geben, als dies absolut nothwendig ist. Man hat jedoch diese Anweisung nicht befolgt, sondern auf diesen Begriff Schlüsse gebaut, als wenn die Existenz der Atome ebenso bewiesen wäre, wie die eines heiligen Tages. Man gab den Atomen verschiedene Gruppierung, liess sie zu 2, 3 zusammenhängen und nannte diese imaginären Gebilde Molecüle, so dass ein Molecül aus einer bestimmten Anzahl Atome bestände.“

Der Begriff Molecül ist nun wohl nicht weniger berechtigt als der Begriff Atom; dieser wie jener sind Elemente, mit welchen der Verstand arbeitet und welche, im Sinne ihrer Anwendung, sich nicht weiter begründlich zerlegen lassen. Aus diesen Vorstellungen erwächst der Wissenschaft, insofern sie richtig angewendet werden, kein Hemmniss, sondern ein unbestreitbarer Vortheil. Wenn aber aus diesen Begriffen unbegründete Schlüsse gezogen wurden, so hat dies seinen Grund darin, dass man dieselben nicht in ihrer ursprünglichen Reinheit angewandt hat, wie sie dies an Laurent und Dumas sattsam zeigen lässt.

Aber darin hat wohl Mohr recht, dass aus dem Begriff Atom und Molecül nicht die Existenz von Atom und Molecül folgt. Ihre Annahme verlangt das Bedürfniss des Verstandes, eine Reihe von Erscheinungen aus einem Begriffe abzuleiten. Führt uns die Entwicklung zu einem neuen Begriff, der dasselbe und noch anderes umfasst, so werden wir diese Begriffe aufzugeben haben; die Frage, ob diesen Begriffen eine reale Existenz zuzuschreiben sei, hat sich damit von selbst erledigt.

Die Geschichte der Naturwissenschaften zeigt recht auffällig, dass die Erweiterung und Vertiefung unserer Erkenntniss in der Auflösung solcher als elementar geltender Begriffe besteht. Das Phlogiston war seiner Zeit ein solcher Begriff; seine Existenz stand allen Phlogistikern ausser Zweifel. Stahl glaubte das Phlogiston in dem durch Verbrennung des Terpentinöls erhaltenen Russ, Kirwan, Cavendish in dem Wasserstoff gefunden zu haben. Der Uebergang der phlogistischen Chemie zu antiphlogistischen hätte sich sicher leichter gestaltet, wenn man die Begriffe Phlogiston nicht auch einen realen Werth beigelegt hätte.

Die ungeheure Mehrzahl der Naturforscher wird dieser soeben entwickelten Ansicht nicht beistimmen; es ist zu tief in unserer Natur begründet, unsere Erkenntniss wenigstens in einem Punkte als eine absolute, als eine vollkommene geltend zu machen. Und doch ist die Ansicht über die Bedeutung eines naturwissenschaftlichen Begriffes ganz conform der, welche jeder Chemiker über den Begriff Element hegt. So sagt Liebig in seinem dritten chemischen Briefe:

„Erst durch die Einführung der Dalton'schen Lehre wurde in der
annahme fester, nicht weiter theilbarer Theilchen (Atome) der Begriff
a chemisch einfachen Körpern in der Wissenschaft festgestellt; aber die
erstellung, die man damit verbindet, ist so wenig naturgemäss, dass
in Chemiker der gegenwärtigen Zeit die Metalle für 48 einfache un-
zerlegbare Körper, für Elemente hält. Aber noch vor einer kleinen Anzahl
Jahre glaubte Berzelius fest an die Zusammengesetztheit des Stickstoffs,
s Chlors, Broms und Jods und wir lassen die einfachen Körper nicht
shalb für solche gelten, weil wir wissen, dass sie unzerlegbar sind,
ndern weil ihre Zerlegbarkeit wissenschaftlich in diesem Augenblick
icht beweisbar ist. Wir halten es aber nicht für unmöglich, dass dies
orgen geschehe. Im Jahre 1807 galten die Alkalien, alkalische Erden
nd Erden für einfache Körper, von denen wir durch H. Davy wissen,
ass sie zusammengesetzt sind.“

Das Element ist nun doch ein Begriff, der sogar durch unsere Sinne
ekräftigt wird und doch vertrauen wir hier nicht einmal auf das Zeug-
niss dieser, eben weil die Geschichte uns lehrt, dass als Elemente betrachtete
Körper sich später als zusammengesetzt erwiesen haben.

¹⁷⁾ Ueber Brodie's Theorie s. Liebig, chemische Briefe, Ende des
15. Briefes; Ladenburg, Vorträge etc., S. 211.

IV.

Gerhardt. Sein erster Versuch einer chemischen Classification.

Gerhardt ist die bedeutendste Erscheinung der modernen Richtung; durch ihn haben die unklaren Bestrebungen Laurent's und Dumas' erst Gestalt und Farbe gewonnen. Was namentlich Laurent in den phantastischsten Bildern auszudrücken suchte, aber nicht ausdrücken konnte, das hat erst Gerhardt in einem chemischen Vorstellungen entsprechenden System ausgedrückt. Zugleich aber zeigt sich in Gerhardt eine entschiedene Hinneigung zu den leitenden Ideen der klassischen Richtung; der absurde Grundgedanke, dass die Elemente in den Verbindungen in erster Linie durch ihre räumliche Anordnung wirken, wird von Gerhardt nicht weiter verfolgt. Das Gerhardt'sche System steht sogar, wie die Entwicklung und Kritik zeigen wird, im Widerspruch mit dieser Behauptung, es schliesst in sich eine indirecte Verneinung desselben. Sein System ist allerdings ein solches, welches die Idee der Lagerung zur Basis hat; aber gerade die systematische Verarbeitung dieses Gedankens enthüllt das absolut ungenügende desselben. Es ist nur zweierlei wunderbar: erstens, dass Gerhardt bei seinem scharfen Verstande nicht selbst zu dieser Erkenntniss gekommen ist, er, der im Gegensatze zu Laurent und Dumas den Elektrochemismus wieder hervorhob und zweitens, dass dieses System überhaupt die im Sinne seines Gründers gelegene Aufnahme gefunden hat.

Die Behauptung Wurtz's: „an den Arbeiten Laurent's bildete sich ein Schüler, der für sich allein eine ganze Schule werth war. Der junge Gerhardt schloss sich Laurent's Ideen an und trat zu ihm in ein nahes Freundschaftsverhältniss. Später tauschten sie gewissermaassen ihre Rollen um. Es war dann Laurent, der sich zu Gerhardt's Ansichten bekannte“ — ist sicherlich, was den ersten Theil anbelangt, unrichtig; der zweite kann indessen unumwunden zugestanden werden.

Gerhardt kam mit Ideen, welche der classischen Richtung entstammten, zu Laurent; und er wird es auch wohl gewesen sein, der die ungezügelte Phantasie Laurent's in gemässigte Bahnen lenkte. Mir selbst ist über das Leben Gerhardt's leider nichts weiter bekannt geworden, als was Wurtz mittheilt und was das biographische Handwörterbuch von Poggen-dorff enthält.

Aber schon ersteres genügt als vorläufiger Beleg für meine Ansicht; ich lasse die Mittheilung von Wurtz hier folgen:

„Charles Frédéric Gerhardt ward zu Strassburg am 21. August 1816 geboren. Er gab frühzeitig Beweise von ungewöhnlichem Geist und unabhängigem Charakter. Nach einer etwas bewegten Jugend widmete er sich dem Studium der Chemie unter Liebig's Leitung zu Giessen, wo dieser Meister, der damals in dem ersten Glanze seines Ruhmes stand, junge Gelehrte aus allen Ländern der Welt um sich versammelte und eine mit Recht berühmte Schule gründete.

Schon mit den ersten Schritten in seiner Laufbahn bekundete Gerhardt seine hervorragende Begabung. Er wusste leichter eine Frage von ihrer allgemeinen Seite zu erfassen, als auf dem Wege des Versuches ihre Einzelheiten zu verfolgen. Als er dann in der Kunst, Thatsachen zu ordnen und auszulegen, zur Meisterschaft gelangt war, verstand er es, ihnen die allgemeinsten und werthvollsten Folgerungen zu entlocken. Ihm war eine systematische Auffassung, die Gabe, das Allgemeine in den Erscheinungen zu durchschauen, im höchsten Grade eigen und er war stets seines Gegenstandes Meister“¹⁾.

Es erscheint nun doch wohl unmöglich, dass der junge Gerhardt, während er in Giessen unter Liebig's Leitung studirte und arbeitete, sich gleichzeitig an den Arbeiten Laurent's bildete, desselben Mannes, dessen Leistungen Liebig wenige Jahre nachher einer vernichtenden Kritik unterzog; es erscheint auch psychologisch unmöglich, dass der geniale, klar denkende Liebig auf Gerhardt, der sich ebenfalls einer klaren Auffassungsgabe erfreute, einen geringeren Einfluss sollte geübt haben, als der unklare Laurent.

Es scheint sogar, dass Gerhardt schon sehr früh das Willkürliche der Laurent'schen Theorien eingesehen, und denselben nicht zugestimmt sondern vielmehr opponirt hat. So stellte z. B. Laurent für das Oel der holländischen Chemiker die Formel $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$ auf. Gerhardt bemerkt hiergegen, dass diese Formel schon deshalb unrichtig sein müsse, weil sie eine Zersetzung der Salzsäure durch Chlor unter Salzsäurebildung voraussetze²⁾.

Das schliesst aber nicht aus, dass Gerhardt später mit Laurent in ein näheres freundschaftliches Verhältniss trat; denn nachdem Gerhardt während der Jahre 1831 bis 1835 seine Studien in Karlsruhe, Leipzig und Giessen vollendet hatte, lebte er von 1838 an einige Jahre in Paris und später noch von 1848 bis mindestens 1853, in welchem Jahre Laurent als Warden an der Münze zu Paris starb. 1855 kam Gerhardt als Professor der Chemie an die Facultät der Wissenschaften zu Strassburg, wo er schon im August des nächsten Jahres seinem Freunde Laurent in das Grab nachfolgte.

Im Charakter beider lagen genug verwandte Elemente, beide befassten sich gerne, um sich der Berzelius'schen Ausdrucksweise zu bedienen, mit der Umschaffung theoretischer Ansichten, beide waren von heissem Ehrgeize erfüllt, beide besaßen eine bewundernswürdige Arbeitskraft. Auch ihre Lebensschicksale bieten manche Aehnlichkeit. „Beide sind, wie Wurtz hervorhebt, jung gestorben, von übermässiger Arbeit erschöpft, und ohne dass sie jene Gunst und Popularität gefunden hätten, die zu Ehren führt. Auch haben sie sie nicht gesucht. Von reinen

be (?) zur Wissenschaft erfüllt, sind sie auf Wegen in dieselbe gedrungen, welche der grossen Menge unzugänglich sind. Unabhängigen Geistes haben sie den Schulstaub von sich abgeschüttelt und voll heissen Muthes nicht den Kampf verschmäht, welchem sie mehr Gegner als ernsten Widerspruch fanden und dem mächtigsten Vertreter dieses Widerspruchs, Berzelius, festen Stand hielten. Wenn auch einzelne ihrer Ansichten unzureichend, ihre Ausdrucksweise hier und da übertrieben gewesen sein mag, so sind sie dennoch als Sieger aus diesem Streite hervorgegangen und haben ihren Nachfolgern ein grosses Beispiel und der Geschichte zwei unzertrennlich verbundene Namen hinterlassen“³⁾.

Nun, was Laurent anbelangt, so haben wir schon gesehen, dass hier Herrn Wurtz wieder einige Ueberschwänglichkeit entströmt ist; was Gerhardt anbetrifft, so wird das unschwer zu zeigen sein; denn gerade sein System enthält eine indirecte, aber evidente Bestätigung des Berzelius'schen Grundgedankens.

Was aber den Einfluss anbelangt, den beide gegenseitig ausübten, so dürfte wohl eher anzunehmen sein, dass Gerhardt den günstigsten geübt habe und nicht umgekehrt; ich vermag es nicht einzusehen, dass Laurent die Gerhardt'schen Ideen wesentlich geläutert, dass er sie allgemeiner zugänglich und verständlich gemacht habe, dass er ein grösseres Gewicht auf die Worte legte u. s. w.; ich bin zu dem entgegengesetzten Resultate gekommen: Gerhardt hat die Laurent'schen Ideen erst geniessbar gemacht, er hat eine Art Vermittlung zwischen den beiden Richtungen der Wissenschaft zu Stande gebracht, ohne Gerhardt wäre Laurent der Kritik Liebig's erlegen, sein Name wäre auf die Gegenwart kaum übergegangen.

Diese Vereinigung zweier entgegengesetzter Bestrebungen setzt der Beurtheilung Gerhardt's manche Schwierigkeit in den Weg; hierzu kommt noch, dass Gerhardt zu verschiedenen Zeiten von seinen Vorbildern verschieden beeinflusst wird; so hat er die Frage der Classification zweimal eingehender erörtert; das erste Mal geschieht dies ganz im Sinne Laurent's. Er

ordnet die organischen Verbindungen in aufsteigender Reihe nach der Zahl ihrer Kohlenstoffatome; er nennt die „ungeheure“ Reihe Verbrennungsleiter, da man durch Verbrennungsmittel von den oberen Gliedern zu den unteren gelangen könne, durch Reductionsmittel von diesen zu jenen; die Endstufen werden durch die Gehirnsubstanz, durch Eiweiss u. s. w., die Anfangsstufen durch das Wasser, die Kohlensäure, das Ammoniak eingenommen.

In den Ideen, welche ihn bei dieser Anordnung leiten, erkennt man den verderblichen Einfluss Laurent's; wie dieser bricht Gerhardt vollständig mit der bestehenden Systematik; er begründet in derselben unlogischen Weise sein Vorgehen; nicht chemische Vorstellungen sind es, die ihn dabei leiten, sondern falsche Voraussetzungen, welche er in der Systematik der beschreibenden Naturwissenschaften verwirklicht glaubt. Ich habe vergeblich gesucht dort ein System zu finden, welches sich nur entfernt mit dem chemischen Gerhardt's vergleichen liesse. Aber man würde ungefähr zu einem solchen gelangen, wenn man z. B. die Wirbelthiere, ohne Rücksicht auf die Classen, durcheinander, lediglich nach der Zahl ihrer Wirbel eitheilen wollte.

Man glaubt Laurent zu hören, wenn Gerhardt schreibt: „In einer Classification, welche die bekannten Thatsachen ordnet, zugleich alle noch mögliche Fälle voraussieht und sich also auch auf die zukünftigen Erzeugnisse der Wissenschaft erstreckt, reiht man die Körper nach ihrer chemischen Verwandtschaft⁴⁾; man ordnet sie ohne Rücksicht auf ihre sauren oder basischen Eigenschaften, sondern nach der Art und Weise ihrer Bildung oder ihrer Zersetzung bringt man sie in gewisse Reihen, oder, um uns eines Ausdrucks der Naturforscher zu bedienen, in natürliche Familien.

„Die Idee, mit ihnen eine Art von Leiter zu bilden, scheint mir eine von Dumas längst gehegte Hoffnung in Erfüllung zu bringen, nämlich auf die organische Chemie die Grundsätze, auf welchen die Classificationen in der Naturgeschichte beruhen, überzutragen; denn in der That gewinnt durch diese neue An-

ordnung der Körper die Typentheorie eine grössere Bestimmtheit, indem die Beziehungen der Körper, die als Typen betrachtet werden, näher bestimmt werden“⁵⁾).

Wir haben dieselben Ideen bei Laurent gefunden, ich habe sie dort näher zu charakterisiren versucht und ich bin somit der Mühe überhoben, es hier nochmals zu thun. Es wird wohl auch dem Nichtchemiker klar geworden sein, dass man auch in der Chemie nur zu natürlichen Familien gelangen kann, indem man die Verbindungen zusammenstellt, die gemeinsame Eigenschaften besitzen, indem man also im Gegensatze von Laurent und Gerhardt Säuren, Basen, Salze u. s. w. unterscheidet und verbindet.

Der Vortheil, den die Wissenschaft aus seiner Eintheilung ziehen konnte, lässt sich am besten aus folgenden Worten Gerhardt's ersehen:

„Wir müssen uns nun im Voraus über einige Annahmen verständigen, um auf unserer Leiter die Abstufungen der verschiedenen Reihen zu bezeichnen. Diese Annahmen dürfen nicht das Gepräge irgend einer Theorie tragen, sie können sich nicht auf rationelle Formeln stützen, in welchen man die Elemente nach einer eigenthümlichen Theorie ordnet; sie müssen die Anhänger der elektrochemischen Theorie und ihre Gegner zugleich befriedigen.

„Diese Annahmen müssen so einfach und so bestimmt sein, dass jeder Chemiker, sogar der ungeübte, durch die blosse Kenntniss der Zusammensetzung und des Aequivalents einer Verbindung in den Stand gesetzt wird, den ihr auf der Leiter zukommenden Platz aufzufinden“⁶⁾).

Nun entwickelt aber Gerhardt neben dem Begriff der Familie, der ein verfehlt ist, einen Begriff, der sich später, aber gereinigt und schärfer gefasst, als ein einer natürlichen Eintheilung entsprechender bewährt hat; dieser führt nun auf die von Gerhardt verworfenen natürlichen Familien, wie Alkohole, Aldehyde, Säuren, Basen u. s. w. wieder zurück; es ist dies der Begriff der homologen Reihe.

„Ich nenne, sagt Gerhardt, homologe Körper solche, die ähnliche Eigenschaften besitzen, und deren Zusammensetzung gewisse Analogien in den relativen Verhältnissen der Elemente darbietet.

„Betrachtet man nach der Reihe alle Körper, welche man als homolog anzusehen berechtigt ist, so stellt sich ein Umstand heraus, der gewiss die volle Beachtung der Chemiker verdient:

„Dass nämlich in homologen Körpern die brennbaren Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, in Bezug auf ihre Quantität die grösste Verschiedenheit darbieten, während das verbrennende Element, sowie auch der Stickstoff immer in denselben atomistischen Verhältnissen darin vorkommen.

„So werden z. B. drei Körper, wovon einer O_2 , der andere O_4 und der dritte O_6 , oder N_2 , N_4 und N_6 enthält, nie homolog sein, während Körper, welche C, C_2 , C_3 , C_{16} oder H_4 , H_6 , H_{12} , H_{44} enthalten, es sehr gut sein können.

„Wenn wir also die brennbaren Bestandtheile durch R bezeichnen, ohne die atomistischen Verhältnisse des Kohlenstoff und des Wasserstoffs zu berücksichtigen, so können wir im Allgemeinen ausdrücken:

Durch R die Verbindungen von Kohle und Wasserstoff
 Durch RO die Substanzen, welche in ihrem Atom ein einziges Aequivalent Sauerstoff enthalten, wie gewisse neutrale und flüchtige Körper, Weingeist und seine Analogen, mehrere ätherische Oele u. s. w.

Durch RO_2 die Substanzen, welche 2 Aeq. Sauerstoff enthalten, wie mehrere flüchtige Oele u. s. w.

Durch RO_3 die Substanzen, welche 3 Aeq. Sauerstoff enthalten, mehrere einbasische Säuren u. s. w.

Durch RO_4 die Substanzen, welche 4 Aeq. Sauerstoff enthalten, mehrere zweibasische Säuren.

„Das Maximum von Sauerstoff, welches man bis jetzt in organischen Stoffen gefunden hat, ist O_{11} und O_{12} . Rohrzucker, Salicin und Traubenzucker könnten also durch die allgemeinen Formeln RO_{11} und RO_{12} bezeichnet werden. Was die stickstoff

haltigen Körper betrifft, so würde man sie ebenfalls durch RN , RNO , RNO_2 , RN_2O_2 u. s. w. ausdrücken.

„Damit zwei oder mehrere Körper homolog seien, reicht nicht hin, dass man sie durch die nämliche allgemeine Formel R , RO , RO_2 u. s. w. bezeichnen kann, sondern R muss noch bei einem jeden von gleichem Werthe sein, d. h. es muss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein bestimmtes Atomenverhältniss standfinden“⁷⁾.

Um diesen Punkt aufzuklären, stellt Gerhardt die Glieder der Fettsäurenreihe nebeneinander, er zeigt, dass hier zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff das Verhältniss 1 : 2 besteht.

Aber keineswegs waren die homologen Reihen jetzt schon das, was wir heute darunter verstehen; denn da Gerhardt, hier in vollständiger Uebereinstimmung mit Laurent, zunächst jede rationelle Formel verwarf, so schnitt er sich selbst die Entwicklung ab. So bemerkt er selbst: „Es ist öfters der Fall, dass gewisse Körper in ihren Bestandtheilen das zur Homologie erfordernte Verhältniss darbieten, ohne dass man sie jedoch als homolog betrachten kann. Dieses hängt von einer besonderen Anordnung der Elemente ab, welche die Wissenschaft noch nicht gehörig beleuchtet hat. So z. B. besitzt Methyläther ganz dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Aequivalent wie gewöhnlicher Weingeist, und doch sind diese Körper gänzlich verschieden. Der gewöhnliche Aether, ob er schon zur Form $R + 2O$ gehört, ist mit Holzgeist und mit Weingeist nicht homolog, denn seine chemischen Eigenschaften entfernen ihn gänzlich von diesen Körpern. Man müsste also noch als Bedingung der Homologie die Aehnlichkeit der inneren Gestaltung der Theilchen hinzufügen; aber wie schon bemerkt worden, kann uns die Wissenschaft über diesen Gegenstand zu wenig Aufschluss geben, als dass es möglich wäre, hierüber allgemeine Regeln aufzustellen“⁸⁾.

Zur Geltung kommen die homologen Reihen nicht; ihre Aufstellung erscheint als reine Zufälligkeit; denn, genau genommen, stehen sie im directen Widerspruch zum Systeme selbst.

Um dieses zu beweisen, genügt es, einige der „natürlichen“ Familien herauszugreifen.

Die vierte Familie C_4 enthält unter anderen folgende Geschlechter und Arten: Normalbutyren C_4H_8 , den gewöhnlichen Aether $C_4H_{10}O$, das Aethylbisulfür $C_4H_{10}S_2$, die Buttersäure $C_4H_8O_2$, das essigsaure Aethyloxyd $C_4H_8O_2$, die Brenzgallussäure $C_4H_4O_2$, die Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$, das saure oxalsäure Aethyloxyd $C_4H_6O_4$, die Maleinsäure $C_4H_4O_4$, die Honigsteinsäure $C_4H_2O_4$, die Aepfelsäure $C_4H_6O_5$, die Weinsäure $C_4H_6O_6$, das Butyramid C_4H_9NO , das Succinamid $C_4H_5NO_2$, die Dialursäure $C_4H_4N_2O_4$, das Alloxan $C_4H_4N_2O_5$, die Kakodylverbindungen u. s. w.⁹⁾.

Die siebente Familie C_7 umfasst in „natürlicher“ Anordnung: das Bittermandelöl C_7H_6O , das essigsaure Amyloxyd $C_7H_{14}O_2$, den Valerianäther $C_7H_{14}O_2$, das Saligenin C_7H_8O , die Benzoesäure $C_7H_6O_2$, das Normalalizarin $C_7H_4O_2$, die Salicylsäure $C_7H_6O_3$, das Calciumoxalamylat $C_7(H_{11}Ca)O_4 + aqu.$, die Meconsäure $C_7H_4O_7 + 3 aqu.$, die Benzoeschwefelsäure $C_7H_6SO_5$, das Sinapolin $C_7H_{12}N_2O$ u. s. w.¹⁰⁾.

In der zwölften Familie C_{12} befinden sich neben dem Citronensäureäther, der Cellulose, dem Stärkmehl, dem Rohrzucker auch das Sulfobenzid. Den Schluss der Classification bildet die 28. Familie C_{28} mit dem Olivil Sobreros $C_{28}H_{36}O_{10} + 2 aqu.$ und dem Benzoinam Laurent's. Ende gut, Alles gut!

Das Ende der Verbrennungsleiter sollten eigentlich die Gehirnschubstanz, die Eiweisskörper u. s. w. bilden; aber Gerhardt bemerkt: „Wie man sieht, habe ich mit Fleiss alle Körper weggelassen, die man nur dem Namen nach kennt und deren chemische Verhältnisse noch nicht ermittelt sind. Man kennt eine gewisse Anzahl stickstoffhaltiger Substanzen, welche in physiologischer Beziehung das höchste Interesse darbieten, während ihre chemischen Charaktere noch sehr unbekannt sind; es sind die Substanzen, welche den Hauptbestandtheil aller thierischen Gewebe ausmachen und unter dem Namen Albumin, Fibrin Casein, Leim u. s. w. bekannt sind. Diese Körper stehen wahrscheinlich auf einer sehr hohen Stufe der organischen Leiter

und ihr Aequivalent ist ohne Zweifel sehr beträchtlich; allein ungeachtet der Analysen einer grossen Anzahl gewissenhafter und verdienstvoller Chemiker weiss man über ihre Zusammensetzung und ihr chemisches Verhalten nichts gewisses.“

Man sieht, Gerhardt ist ein sehr vorsichtiger Mann; er macht uns nur mit dem genau Ermittelten bekannt; und diejenigen Chemiker, welche zweifelsüchtigen Geistes nicht alles für baare Münze annehmen wollen, was in unseren Lehrbüchern und Zeitschriften dafür gilt, werden es mir zu danken wissen, wenn ich sie in dieser Beziehung auf Gerhardt aufmerksam gemacht habe.

Aber Gerhardt ist auch ein kühner und weitsehender Geist; mit bewundernswürdiger Sicherheit steigt er die schwindelnde Höhe seiner Verbrennungsleiter hinan und verkündet dem in der Ebene gebliebenen, gewöhnlichen Menschenverstande Dinge, die ihm sonst ewig verborgen geblieben wären; er sagt:

„Wenn wir den Zucker noch nicht in Benzoesäure oder in Zimmtöl verwandelt haben, so heisst das nicht, dass eine solche Verwandlung unmöglich ist, sondern nur, dass unsere heutigen Kenntnisse noch sehr unvollkommen sind; man kann also nicht sagen, dass zwischen dem Zucker und der Benzoesäure keine Verwandtschaft¹¹⁾ besteht; diese Verwandtschaft findet sicher statt; allein wir kennen die Mittel nicht um alle Metamorphosen zu durchlaufen, die zu diesem Endresultat führen würden.

„Ich habe meine Verbrennungsleiter und meine Classification in der Ueberzeugung aufgestellt, dass alle organischen Substanzen verwandt sind und dass wir einst dazu gelangen werden, sie alle in einander umzuwandeln. Heutzutage, wo die Wissenschaft noch so unvollkommen ist, begreife ich leicht, dass es auffallend erscheint, den Zucker und das Sulfobenzid in derselben Familie vereinigt zu sehen, blos weil sie beide C_{12} enthalten. Wenn aber morgen ein Chemiker so glücklich sein wird, Benzoesäure mit Zucker zu machen, so wird diese Classification ganz natürlich sein. Als ich das Asparagin neben die Bernsteinsäure gesetzt habe, kannte man noch kein Mittel, um das Asparagin in Bernsteinsäure umzuwandeln. Ich that es

aber, weil ich die Verwandtschaft aller organischen Substanzen im Sinne hatte und den Fortschritten der Wissenschaft mit Zuversicht entgegen sah¹²⁾.

Es bedarf nun wohl keiner weiteren Erläuterung mehr, dass in dieser Classification ein klarer, chemischen Thatsachen entnommener Gedanke nicht enthalten ist; sie ist nichts als die Verwirklichung des arbre chimique Laurent's. Beiden aber ist verborgen geblieben, dass hierdurch zwar nicht eine solche Anordnung erreicht wird, die dem entspricht, was in der Zoologie oder Botanik als natürliches System bezeichnet wird, sondern vielmehr eine solche, die lebhaft an die Arche Noah's erinnert.

Aber beide wären vor dieser bedauerlichen Abirrung bewahrt geblieben, wenn sie, statt in der Sprache einer Wissenschaft sprechen zu wollen, die sie nicht kannten, den Satz gewissenhaft in Erwägung gezogen hätten, der sich in jedem Elementarlehrbuch der Chemie findet. Der Satz heisst: Durch chemische Einwirkungen wird das Wesen der Körper verändert.

In seinem von 1853 an veröffentlichten Hauptwerke: *Traité de chimie organique*, bringt Gerhardt die Classificationsprincipien noch einmal zur Sprache; er hat sich zwar auch dort noch nicht vollständig von dem Einflusse Laurent's befreit; er meint auch jetzt noch: „der Augenblick ist gekommen, wo die organische Chemie den physikalischen Eigenschaften und dem chemischen Verhalten als Classificationsmittel nur noch untergeordnete Wichtigkeit zugesteht, sondern vielmehr ein weiteres Princip anwendet, das auf alle Körper ausgedehnt werden kann, welches auch ihre physikalischen Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten sein mögen. Die organische Chemie untersucht die Körper hinsichtlich ihrer Metamorphosen und stellt diejenigen zusammen, die aus einander hervorgehen“¹³⁾.

Im Widerspruche damit stehen wenige Seiten später folgende Worte: „Eine wahrhaft wissenschaftliche Classification ist nur durch die Analyse und durch Aufsuchung von Beziehungen zwischen diesen Reihen (heterologen, homologen und

isologen) möglich. Alles Streben der Chemiker sollte darauf hinausgehen, diese Reihen zu ordnen, sie zu erweitern, unter sich zu verbinden und auf diese Weise Gesetze ausfindig zu machen, deren Kenntniss allein mit Gewissheit die Erscheinungen voraus zu sehen gestattet“¹⁴⁾.

Wir müssen es Gerhardt und seiner Schule überlassen zu entscheiden, was die Analyse bezwecken soll, wenn sie uns nicht in erster Linie über die Natur eines Stoffes Aufschluss verschafft; wie man Beziehungen zwischen chemischen Körpern entdeckt, ohne ihre chemische Natur zu berücksichtigen; wie man chemische Gesetze finden will, wenn man dem chemischen Verhalten nur einen untergeordneten Werth beilegt. Berzelius und seine Schule wird ersteres für überflüssig, letzteres für unmöglich erklären.

Die „natürlichen Familien“, welche die einzelnen Sprossen der Verbrennungsleiter ausmachen, kommen wie diese selbst nicht mehr zum Vorschein; erstere werden ersetzt durch die heterologen Reihen; diesen Begriff, der in seiner jetzigen Form ganz annehmbar erscheint, aber in den chemischen Vorstellungen der damaligen Zeit schon vorhanden war und im Grunde keiner besonderen Bezeichnung bedurfte, sowie den der homologen Reihen versinnlicht Gerhardt durch ein artiges Bild. Er sagt: „Legt man ein Spiel Karten so auf einen Tisch, dass in die erste verticale Reihe alle Karten von derselben Farbe und parallel mit diesen in andere vertikale Linien die gleichen Karten der anderen Farben kommen, so finden sich alle Karten in zwei verschiedenen Reihen placirt; die Karten von gleicher Farbe aber von verschiedenem Werthe, die in verticaler Richtung gelegt sind, bilden eine Reihe von unähnlichen Körpern, die aus einander entstehen (heterologe Reihen); die Karten von verschiedener Farbe aber gleichem Werthe, die sich in horizontaler Richtung befinden, bilden eine Reihe ähnlicher Körper, die aber verschiedenen Generationen angehören (isologe und homologe Reihen). Homolog nennt Gerhardt nun insbesondere solche Verbindungen, die sich in ihrer Zusammensetzung durch $C_{2n}H_{2n}$ unterscheiden, während er als isologe Körper solche Verbin-

dungen bezeichnet, die chemisch ähnlich sich verhalten, ob diese Beziehung in der Zusammensetzung zu zeigen; so ist Essigsäure $C_4H_4O_4$ und Benzoesäure $C_{14}H_6O_4$ isologe Körper¹

Diese homologen Reihen des *Traité de chimie organique* sind aber wesentlich unterschieden von den homologen Reihen des *Précis de chimie organique*; erstere haben bleibende Beachtung gefunden, letztere aber hätten das Schicksal der heterologen und isologen Verbindungen erlitten: sie wären vergessen worden und dies mit Recht; denn in ihrer ersten Form bedurfte man zu ihrer Aufstellung keines Chemikers, jeder, der Zahlen vergleichen kann, hätte sie auch aufstellen können. Wir haben ja dort gesehen, dass es Gerhardt damals nicht möglich war den Grund anzugeben, warum der Methyläther (C_2H_6O) als nicht homolog mit dem Weingeist (C_2H_6O) ($C = 12$, $O = 16$) angesehen werden könne.

Dass Gerhardt dies inzwischen gelernt hatte, dass er die homologen Reihen zu einem werthvollen chemischen Begriff gestaltete, davon mögen wohl zwei Umstände die Ursache sein. Erstens, denke ich, wird sich Gerhardt erinnern haben, dass er in Giessen zu den Füßen eines Mannes sass, der Liebig hiess, und welcher von dem Werthe einer rationellen Form sehr eindringlich und klar zu sprechen verstand. Zweitens hat schon im Jahre 1842 ein deutscher Chemiker, Schiel, darauf aufmerksam gemacht¹⁶⁾, dass die Alkohole eine Reihe bilden deren einzelne Glieder um C_nH_{2n} differiren; er war aber mit diesem rein rechnerischen Ergebniss nicht zufrieden gestellt, hatte noch die höchst werthvolle Beobachtung gemacht, dass der Zusammensetzungsdifferenz von je ein CH_2 eine Siedepunktdifferenz von je 18° entspricht; Dumas hatte im Jahre 1844 wahrscheinlich im Verfolg dieser Idee das analoge Verhältniss bei den fetten Säuren vorgefunden; Kopp hatte es aber noch vor Schiel und Dumas für die Aethyl- und Methylverbindungen nachgewiesen.

So sind also die homologen Reihen die Frucht der Bestrebungen von fünf bis sechs Chemikern; und nach Darlegung des wirklichen Sachverhalts dürfte es dem Urtheile eines Jeden

überlassen bleiben zu entscheiden, wem der Löwenantheil an dem Verdienste ihrer Begründung zufalle.

Wir können aber diese Reihen nicht verlassen, ohne einiger wichtigen Bemerkungen Gerhardt's Erwähnung zu thun. Er sagt: „Wenn man die physikalischen Eigenschaften dieser Säuren betrachtet, wenn man ihren Aggregatzustand, ihren Siedepunkt, ihren Schmelzpunkt, ihre Löslichkeit etc. mit einander vergleicht, und zu diesem Zweck das erste Glied, die Ameisensäure, und das letzte Glied, die Caprinsäure, wählt, so findet man auf den ersten Blick keine Analogie, denn die Ameisensäure ist eine äusserst ätzende Flüssigkeit, die erst unter 0° fest wird, sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt und schon bei 100° siedet, während die Caprinsäure ein festes, nicht ätzendes Oel ist, das schon bei $+27,2^{\circ}$ fest wird, sich ausserordentlich wenig in Wasser löst und erst gegen 275° siedet. Wenn man aber anstatt der beiden Endglieder die Nachbarglieder, so z. B. die Ameisensäure und Essigsäure, die Essigsäure und Propionsäure, die Propionsäure und Buttersäure etc. mit einander vergleicht, so findet man die Eigenschaften derselben so ähnlich, dass zu ihrer Unterscheidung eine genaue Specialuntersuchung erforderlich ist. Führt man mit diesen Vergleichen fort und lässt man dabei jedes Mal zwischen zwei Gliedern ein Glied, dann zwei Glieder, darauf drei Glieder aus, so wird man finden, dass die Verschiedenheiten, bei Nachbargliedern kaum bemerkbar, immer mehr hervortreten, je grösser der sie trennende Zwischenraum ist; man wird dabei bemerken, dass diese Differenzen keineswegs zufällige sind, sondern dass eine vollkommen regelmässige Progression stattfindet“¹⁷⁾.

Merkwürdigerweise knüpft Gerhardt an diese Betrachtungen, denen wir vollständig beistimmen können, eine Polemik gegen eine elektrochemische Theorie, deren Aufsteller allerdings nicht genannt, für deren vermeintlichen aber ohne Zweifel Berzelius gehalten wird. Diese Polemik gewährt aber einen so überraschenden Einblick in den wissenschaftlichen Charakter Gerhardt's, dass ich mir nicht versagen kann, dieselbe in Würdigung zu ziehen.

Gerhardt sagt:

„Hätten wir diese Betrachtungen fortgesetzt, so hätten wir noch weit unähnlichere Körper neben einander stellen können, so z. B. die Ameisensäure, $C_2H_2O_4$, neben die Stearinsäure, $C_{34}H_{34}O_4$; die Ameisensäure ist eine ätzende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, die Stearinsäure dagegen ist ein festes Fett, ohne Geruch und Geschmack, und was ihre Wirkung auf die Organe anbelangt, gewissermaassen ein indifferenten Körper. Zwischen der Ameisensäure und der Stearinsäure scheint der Unterschied noch grösser zu sein, als zwischen der Ameisensäure und Caprinsäure, weil der Zwischenraum, der zwischen den beiden von den ersteren Säuren eingenommenen Stellen in der homologen Reihe liegt, grösser ist, als bei den beiden letztgenannten Säuren; weil zwischen der Ameisensäure und der Caprinsäure nur acht Zwischenglieder vorhanden sind, während zwischen der Ameisensäure und der Stearinsäure fünfzehn liegen.

„Ganz dasselbe findet auch in der Mineralchemie statt. Es ist ein grosser Irrthum, den Benennungen Metall, Nichtmetall, Säure und Base, mit welchen die Chemiker gewisse einfache und zusammengesetzte Körper belegen, einen absoluten Werth zuzuschreiben. Die Natur setzt niemals in ihren Werken gewisse Eigenschaften anderen Eigenschaften gegenüber, wie wir gewöhnt sind, die sauren Eigenschaften den basischen, die Metalle oder elektropositiven Körper den Nichtmetallen oder elektronegativen Körpern gegenüber zu stellen. Diese Ausdrücke unserer Nomenclatur deuten in der That nur die äussersten und relativ entgegengesetzten Seiten einer und derselben Reihe an. Die Verlegenheit der Chemiker, gewisse sogenannte amphotere Körper, die zugleich Base und Säure sein können, wie z. B. die arsenige Säure und das Antimonoxyd zu classificiren, beweist deutlich, dass kein absoluter Gegensatz zwischen den sauren und basischen Eigenschaften stattfindet. Da in einem und demselben Körper beide Eigenschaften vereinigt vorkommen können, so findet demnach zwischen beiden nur ein relativer Gegensatz, nur ein Unterschied von plus oder minus

statt. Wenn wir sagen, dass zwei Körper, wie Kali und Schwefelsäure vollkommen entgegengesetzte Eigenschaften haben, so ist dies derselbe Fall wie bei der Ameisensäure und der Stearinsäure; der Zwischenraum, der zwischen den von beiden Körpern eingenommenen Plätzen liegt, ist ein sehr beträchtlicher, weil Kali und Schwefelsäure die beiden äussersten Glieder einer Reihe bilden. Der Gegensatz wird weniger bemerkbar, wenn man anstatt die beiden Endglieder zu betrachten, das Kali zuerst mit einem näher liegenden Gliede, mit der Thonerde, diese wieder mit einem dritten Gliede, mit dem Antimonoxyd, dieses mit einem vierten, der arsenigen Säure, und endlich diesen letzteren Körper mit der Schwefelsäure vergleicht. Wenn wir einst alle Glieder zwischen dem Kali und der Schwefelsäure kennen werden, so wird es uns leicht sein, mit derselben Genauigkeit den Raum zwischen diesen beiden Körpern zu messen, mit der wir heutzutage den Raum zwischen der Ameisensäure und der Stearinsäure bestimmen.

„Es giebt also weder in der organischen, noch in der unorganischen Chemie Körper, deren Eigenschaften absolut entgegengesetzt wären, absolut elektropositive und absolut elektro-negative Körper. Alle Körper sind nach Reihen angeordnet und jede Reihe hat ihre äussersten Glieder, ihr Centrum, ihre Rechte und ihre Linke, ja sie hat selbst ihre äusserste Rechte und äusserste Linke, ihr rechtes und ihr linkes Centrum. Wollte man nach diesem Gesichtspunkte nur die einfachen Körper classificiren, so würde man wahrscheinlich den Wasserstoff, das Kalium und das Natrium zur Linken, das Antimon und das Arsenik ins Centrum, das Chlor, den Schwefel und den Sauerstoff zur Rechten stellen“¹⁸⁾.

Ich habe nun diese etwas breite Betrachtung nicht etwa deshalb citirt, um daraus den elektrochemischen Standpunkt Gerhardts zu deduciren; denn hierzu ermangelt sie der wissenschaftlichen Schärfe; sie trägt zu sehr den Charakter einer geistreichen Causerie. Es ist zwar interessant zu erfahren, dass Gerhardt die Abneigung Laurent's und Dumas' gegen den Elektrochemismus nicht mehr theilt, dass er sogar

sich sehr verständig darüber äussert; aber für die wissenschaftliche Bedeutung des letzteren ist dies von geringem Belange, da Gerhardt zu seiner Begründung nichts Neues beibringt. Gerhardt gegenüber folgt vielmehr die Bedeutung des elektrochemischen Systems aus der relativen Werthlosigkeit des typischen; und bei Darlegung desselben wird zu zeigen sein, dass es nur dann eine Berechtigung besitzt, wenn es entweder das elektrochemische zur Voraussetzung hat oder wenn die Prout'sche Hypothese bewiesen wird.

Worauf es mir hier anzukommen scheint, ist: zu zeigen, dass die dabei unterlaufende Polemik Gerhardt's gegen Berzelius sich wesentlich auf eine falsche Vorstellung von dessen elektrochemischen Ideen stützt. Gerhardt greift an, ohne den Standpunkt seines Gegners zu kennen, er kämpft mit Waffen, die er dem Arsenal seines Gegners entlehnt, gegen die Gebilde seiner eigenen Phantasie.

Mit Ausnahme der Parallele, welche Gerhardt zwischen Ameisensäure und Stearinsäure einerseits und zwischen Kali und Schwefelsäure andererseits zieht, kann man seinen Ausführungen vollständig beistimmen; aber diese Parallele besteht nicht. Denn der Gegensatz, welcher zwischen Schwefelsäure und Kali vorhanden ist, wird durch Zwischenglieder nicht aufgehoben; so ausgedrückt ist er ein absoluter; man mag Zwischenglieder einschalten, soviel man nur will, Schwefelsäure bleibt gegen Kali elektronegativ und dieses elektropositiv. Ein solcher Gegensatz besteht aber nicht zwischen Ameisensäure und Stearinsäure, denn beide sind Säuren, wenn auch solche von ungleichem Charakter und hier mag die Vorstellung richtig sein, dass dieser von dem ungleichen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte herrührt.

Aus diesem nun nicht zutreffenden Vergleiche erwächst aber Gerhardt augenscheinlich seine falsche Vorstellung von dem Elektrochemismus Berzelius'. Dieser kennt gar nicht absolut positive und absolut negative Elemente und Verbindungen: denn jedes Atom ist nach ihm polarisch, d. h. jedes besitzt beide Elektricitäten, eine davon aber ist die prädominirende

(Berzelius, Lehrbuch, Bd. 1, S. 102 bis 104, V. Aufl.). Bei Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen wird es also darauf ankommen, zu wissen, in welchem elektrischen Zustande sich die Körper befinden; denn ein stark elektropositiver ruft in einem schwächeren die elektronegative Elektricität hervor, während dieser selbst wieder elektropositiv ist gegen einen schwächer elektropositiven oder gegen einen solchen, bei welchem die negative Elektricität prädominirt.

Wir wissen dann weiter, dass die chemische Affinität unter dem Einflusse von Licht und Wärme eine verschiedene ist. Körper, die bei mittleren Temperaturen eine sehr starke Affinität äussern, verlieren dieselbe bei höheren und eine Verbindung, die bei jener besteht, zerfällt bei dieser. Es ist dabei sehr wahrscheinlich, dass bei Erhöhung der Temperatur die Componenten einer Verbindung ihre elektrochemische Differenz ändern; der elektropositive Bestandtheil kann weniger elektropositiv, der elektronegative weniger elektronegativ werden: der Zerfall ist dann neben den bekannten Wirkungen der Wärme eine Folge der damit verbundenen Aenderungen in der Polarität.

Hierüber liessen sich noch verschiedene Auffassungen geltend machen, die zwar alle innerhalb der elektrochemischen Theorie sich bewegen, aber insolange keinen Werth besitzen, als sie nicht experimentell begründet sind; hier liegt noch eine Fülle ungelöster Fragen, die aber sicherlich nicht gelöst werden, wenn die Chemie ihre ausschliessliche Aufgabe in der Erzeugung neuer Verbindungen sucht. Um sie aber zu lösen, wird man dort anzuknüpfen haben, wo man bei Berzelius abgebrochen hat. Die Theorie Berzelius' ist nichts Fertiges, nichts Vollendetes, nichts Absolutes; aber sie enthält eine Wahrheit, einen entwickelbaren Kern.

Nichts lag eigentlich dem wissenschaftlichen Sinne Berzelius' ferner, als „absolute“ Bestimmungen aufzustellen; Laurent und Gerhardt haben es, wie wir gesehen haben, für möglich gehalten, ein System aufzufinden, welchem sich alle noch zu machenden Entdeckungen einfügen liessen; der Tragweite ihres Verstandes mochte es angemessen sein, die Entwick-

lung der Wissenschaft anticipiren zu wollen; der Schranke ihres Verstandes mochte es entsprechen, sie zur Schranke der Wissenschaft zu setzen.

Die Spannungsreihe, welche uns Gerhardt vorschlägt, ist der Idee nach dieselbe, welche Berzelius aufgestellt hat. Es ist nun doch ein Zeichen grosser Oberflächlichkeit, die Ansichten eines Mannes bekämpfen zu wollen, in die man nicht einmal eingedrungen ist; es ist mehr als sonderbar, einem Gegner eine Auffassung zu unterstellen, die er niemals gehegt hat, und ihm seine eigene ausgesprochene als eine auszusprechende vorzuführen.

Aber leider ist der Einfluss, den das französische Dreigestirn hier geübt, auch maassgebend für seine Anhänger geworden. Die Widerlegung, welche Berzelius erfahren haben soll, lässt sich auf die paar Phrasen zurückführen, welche von Dumas, Laurent und Gerhardt ausgegeben worden sind, und die in monotonen Variationen von ihren Anhängern kritiklos nachgesprochen werden.

Blomstrand verdient in nachfolgenden Worten unbedingte Zustimmung: „Es ist schwierig zu entscheiden, wann und durch wen die elektrochemische Theorie von Berzelius eigentlich als widerlegt betrachtet wird, wenn nicht das absolute Verdammungsurtheil, welches von den ältesten Urhebern der Typentheorien über sie ausgesprochen wurde, für sich allein als genügender Beweis ihrer vollständigen Bedeutungslosigkeit angesehen werden soll. Wie durch stillschweigende Uebereinkunft ist man allmählich so weit gekommen, dass nunmehr von Widerlegung ebensowenig die Rede ist, wie von Beweisen eines Axioms. Die Annahme der elektrochemischen Kraft wird für eine misslungene Hypothese gehalten, mit welcher man nichts weiter zu schaffen hat, und gehört nach dieser Auffassung einem überwundenen Standpunkte an“¹⁹⁾.

Ein weiterer Grund, dass Berzelius heutzutage so wenig Beachtung findet, scheint mir noch in der Oberflächlichkeit zu liegen, mit der man in der Gegenwart Wissenschaft — leider steht hier die Chemie nicht allein — betreibt. Nicht der

matistische Charakter ist es, der, wie man vorgiebt, bei Berzelius abstösst, sondern gerade das Undogmatische an ihm, die Entfaltung, welche seine Grundidee verbürgt, ist es, die im Geschmacke der Zeit liegt. Berzelius hat uns nicht ein paar Phrasen hinterlassen, durch deren Aneignung man Chemiker wird und das Nachdenken erspart, sondern nur eine zur Durchführung fähige Idee.

Vielleicht zu keiner Zeit ist das Dogma lieber angenommen, als eben jetzt. Gerade die französische Richtung liefert den Beweis, mit welcher Vorliebe fertig hingestellte, nicht weiter entwickelbare Systeme aufgenommen werden. Der Dogmatismus, dessen sich Berzelius schuldig gemacht hat, lässt sich auf die Thatsache reduciren, dass es gewisse Grundanschauungen giebt, die man nicht aufgeben kann, ohne die Wissenschaft selbst aufzugeben; in diesem Punkte war freilich Berzelius ein Dogmatiker der strengsten Richtung.

Wie sehr er aber ein Gegner des modernen, vulgären Dogmatismus war, wie sehr ihm die freie Entwicklung der Wissenschaft am Herzen lag, davon geben nachstehende Sätze aus der Vorrede zur fünften Auflage seines Lehrbuches ein sprechendes Zeugniß:

„Es konnte mir nicht entgehen, dass, wenn mir auch der löchste Leben und Kräfte zur Vollendung noch dieser Auflage, deren erster Theil nun dem Publicum übergeben wird, vergönnt wolle, diese doch die letzte werden müsse. Aus diesem Grunde glaubte ich sie so umarbeiten zu müssen, dass ich darin die Schlussansichten niederlegen konnte, die sich bei mir als die wahrscheinlicheren geltend gemacht haben in dem langen Zeitraum, in welchem ich so glücklich war mit ununterbrochener Aufmerksamkeit die Entwicklung der Wissenschaft, von den ersten Jugendjahren der antiphlogistischen Chemie an bis auf die jetzige Zeit, verfolgen zu können — glücklich, wenn unter dem Vielen, was eine zukünftige erweiterte Erfahrung ändern der berichtigen wird, wenigstens Einiges sich als richtig aufgefasst erweist. Mit dem vollen Gefühle der Unsicherheit in unseren theoretischen Ansichten, die wir doch nicht entbehren

können, habe ich gestrebt, bei ihrer Darstellung dem Lesenden keine festere Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit beizubringen als sie mir zu verdienen scheinen, und habe daher stets seine Aufmerksamkeit auf das Unsichere in der Wahl der Erklärungsarten gerichtet. Es ist ein grosses Hinderniss für das Fortschreiten einer Wissenschaft, wenn man Ueberzeugung von der Richtigkeit von solchem beibringen will, was unsicher ist. Was man glaubt, unterwirft man keiner weiteren Untersuchung, und die Geschichte der Wissenschaft zeigt, dass ein eingewurzelter Glaube an theoretische Begriffe oft nicht den handgreiflichsten Beweisen von ihrer Unrichtigkeit gewichen ist. Viele der Verteidiger des Phlogistons brauchten eine langwierige Entwicklung der Lehre von der Oxydation, um von ihrer Richtigkeit überzeugt zu werden, und mehrere ausgezeichnete Männer darunter starben mit dem Glauben an das Phlogiston. Allein wenn auch unsere Theorien nicht als Glaubensartikel zu betrachten sind, so wäre es auf der andern Seite ein grosser Fehler sie leichtsinnig aufzugeben für so leichten Kram, wie er so oft in den überzeugendsten Phrasen ausgebaut wird und der eine Tag lang glänzt und dann vergeht.“

¹⁾ Wurtz, Geschichte der chemischen Theorien etc., S. 75.

²⁾ Siehe Ladenburg, Vorträge etc., S. 158.

³⁾ Wurtz, l. c. S. 105.

⁴⁾ Der Ausdruck: chemische Verwandtschaft, ist hier in einer vollständig ungewohnten Bedeutung gebraucht. In Bd. 2 S. 622 sein Grundrisses bemerkt Gerhardt: „Wenn die Chemie die Wissenschaft der Metamorphosen ist, so muss eine natürliche Classification der Körper sich auf ihre chemische Verwandtschaft oder, wie Laurent sagt, auf ihre Generation stützen.“ Indess liegt dies an dem Uebersetzer; Gerhardt bezeichnete es als paranté, was freilich keine Nebenbedeutung einschliesst.

⁵⁾ Grundriss der organischen Chemie von Dr. Karl Gerhardt. Aus dem Französischen übersetzt von Dr. Adolph Wurtz. Bd. I, S. 25.

⁶⁾ Gerhardt, l. c. S. 26.

⁷⁾ Gerhardt, l. c. S. 32.

⁸⁾ Gerhardt, l. c. S. 37.

⁹⁾ Gerhardt, l. c. S. 490 bis 591.

¹⁰⁾ Gerhardt, II. Bd., S. 101 bis 144. Die beigesetzten Formeln sind selbstverständlich die von Gerhardt, während ich von den Synonymen meist die mir zusagenden gewählt habe.

¹¹⁾ Siehe Note 4.

- ¹³⁾ Gerhardt, Bd. II, S. 623.
 - ¹⁴⁾ Lehrbuch der organischen Chemie von Gerhardt. Deutsche Originalausgabe vom Verfasser besorgt unter Mitwirkung von Professor Dr. Rudolf Wagner. Bd. I, S. 139.
 - ¹⁵⁾ Gerhardt, Lehrbuch, l. c. S. 145.
 - ¹⁶⁾ Gerhardt, l. c. S. 145.
 - ¹⁷⁾ Kopp, Entwicklung der Chemie, S. 716, Ladenburg, Vorzüge etc., S. 228, Wurtz, l. c. S. 86.
 - ¹⁸⁾ Gerhardt, l. c. S. 141.
 - ¹⁹⁾ Gerhardt, l. c. S. 146.
 - ²⁰⁾ Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung, S. 187.
-

V.

Gerhardt's Ansichten über Lebenskraft und über die Erzeugung organischer Verbindungen. Seine Vorschläge bezüglich der Aenderung der chemischen Formeln.

Berzelius kam, wie früher (S. 53) dargelegt wurde, bezüglich des Zusammenhanges der organischen und unorganischen Natur, bezüglich der Art der Kräfte, welche in ersterer thätig sind, zu so einfachen, auf einer gemeinsamen Grundlage sich aufbauenden Anschauungen, wie sie damals nur vereinzelt von den hervorragendsten Geistern gehegt wurden und die erst allmählich sich Bahn brachen und wohl heute als eine wesentliche, allgemein anerkannte Grundlage unserer Naturbetrachtung bezeichnet werden dürfen ¹⁾.

Anders verhält es sich hier bei Gerhardt. Seine Classification der organischen Verbindungen wurzelt zu einem guten Theil in der Unklarheit, mit welcher er diesen tiefer gehenden Fragen gegenüberstand. Bei ihm sind die Kräfte des organischen Lebens nicht Combinationen der allgemeinen physikalischen und chemischen, sondern sie sind denselben gerade entgegengesetzt, ja sie stehen einander feindlich gegenüber.

„Bei den lebenden Wesen,“ sagt Gerhardt, „halten sich also beiden Kräfte (die Lebenskraft und die chemischen) gegenseitig im Gleichgewicht; sie können daher nicht in derselben Richtung thätig sein, sie sind offenbar zwei entgegengesetzte

Kräfte. Wenn dieser Zustand des Gleichgewichtes dauerhaft wäre, wenn die Lebenskraft niemals durch die chemischen Kräfte bezwungen würde, so weiss man ganz und gar nicht, welches das Schicksal der organisirten Wesen sein würde. Aber ohne Zweifel würde der Tod alsdann unmöglich sein, weil der Tod eben das Aufhören alles Widerstandes von Seiten des Organismus gegen die chemischen Einflüsse ist.“

Die Krankheit ist ihm ein „localer Sieg“ der chemischen Verwandtschaften über die Lebenskraft; die Athmung, ein chemischer Vorgang, welchem der grösste Antheil bei den der Lebensökonomie zugefügten Störungen zuzuschreiben ist. Der Sauerstoff strebe unaufhörlich, seine Verwandtschaft zum Wasserstoff und Kohlenstoffe der organischen Theile zu befriedigen; daher der Ursprung gewisser vegetabilischer und thierischer Excretionen, erzeugt durch die Verbrennung der Theile, welche den Rückstand von denen ausmachen, welche die Oekonomie zum Hervorbringen der zu ihren Functionen erforderlichen Organe bildet.

Ernährung und Athmung sind also bei Gerhardt nicht sich gegenseitig bedingende Lebensäusserungen, sondern sich feindlich gegenüber stehende; durch den einen wird zerstört, was durch den andern aufgebaut wird; der eine ist ein chemischer, der andere ein nichtchemischer, ein specieller Lebensact.

„Die Lebenskraft und die chemische Verwandtschaft lassen beide die Materie Modificationen erleiden. Sie werden aber in entgegengesetzter Richtung bewirkt; und während die erstere sich der Producte der chemischen Verwandtschaft, des Wassers, des Ammoniaks und der Kohlensäure bemächtigt, um die Holzfaser bei den Pflanzen, das Blut und die Gehirnssubstanz bei den Thieren hervorzubringen, so zerstört die chemische Verwandtschaft selbst diese Schöpfungen. Denn sobald das Leben in ihnen erloschen ist, lösen sie sich alle in dieselben Grundstoffe auf, aus denen sie entstanden sind“²⁾.

Von so trüben und verworrenen Anschauungen ausgehend hatte Gerhardt doch den Muth, vielleicht gerade deshalb, der chemischen Forschung ihre Ziele für die weiteste Ferne zu

bestimmen. Die Hoffnungen, welche viele Chemiker an die künstliche Darstellung des Harnstoffes, an die Bildung eines Bestandtheiles des ätherischen Oeles von *Spiraea ulmaria* aus Salicin und ähnlichen Entdeckungen knüpften, beurtheilt der sich überlegen dünkende Gerhardt als theilweise Ueberschätzungen: sie widersprachen der Idee, von welcher aus seine Verbrennungsleiter construirt war, die, wie wir sahen, in der Absicht aufgestellt wurde, alle gemachten und noch zu machenden Entdeckungen zu umfassen.

„Alle diese Nachahmungen“, bemerkt er, „von organischen Substanzen tragen einen gemeinschaftlichen Charakter an sich. Würdigt man ihn nach seinem wahren Werthe, so begreift man leicht, welche Wege von nun an die organische Chemie allein einzuschlagen hat, um wirkliche Fortschritte zu machen. Man wird im Stande sein, die Resultate vorauszusehen, welche unsere chemischen Verfahrungsarten uns zu hoffen gestatten. Der Harnstoff und das Allantoin sind Verbrennungsproducte. Die Harnsäure wandelt sich unter dem Einflusse oxydirender Agentien in diese Körper um. Wie sie werden das Spiräaöl und die Baldriansäure mit Hülfe verbrennender Agentien erhalten. Alle diese künstlichen Producte haben daher eine minder complicirte Zusammensetzung als die Substanzen, aus denen sie entstehen, und dieses gilt nicht allein für die eben angeführten Substanzen, sondern auch für alle künstlichen Producte unserer Laboratorien.

„In der That hat man niemals aus dem Harnstoffe die Harnsäure, aus dem Spiräaöl das Salicin, aus dem Alkohol den Zucker, aus dem Holzgeist oder der brenzlichen Holzsäure die Holzfaser oder das Holz selbst erzeugt. In dieser Hinsicht war die Chemie ganz ohnmächtig und wird, wenn meine Vermuthungen richtig sind, es immer sein. Unsere Rolle beschränkt sich darauf, zu vereinfachen und die uns von der organischen Natur dargebotenen complicirten Molecüle zu verbrennen.“

„Die Lebenskraft belebt diese Producte unserer Zerstörung wieder, sie setzt aus ihnen die in unseren Laboratorien verbrannten Substanzen wieder zusammen. Sie erzeugt die Hippursäure aus der Benzoessäure wieder, welche unsere Agentien der

Oxydation aus derselben Hippursäure erzeugen. Wir können wohl diese letztere vereinfachen, indem wir einen Theil ihrer Elemente verbrennen, aber die umgekehrte Operation ist uns niemals mit blossen chemischen Kräften gelungen. Sie ist nur durch Unterstützung der Lebenskraft möglich geworden. Diese Thatsachen sprechen laut genug, um den Chemiker über den Gang aufzuklären, den er bei seinen Untersuchungen zur künstlichen Erzeugung zu nehmen hat. Ich sage es nochmals, die chemischen Kräfte sind der Lebenskraft entgegengesetzt. Der Chemiker macht daher ganz das Gegentheil von der lebenden Natur, er verbrennt, er zerstört, er operirt durch Analyse. Die Lebenskraft allein operirt durch Synthese, sie führt das von den chemischen Kräften niedergerissene Gebäude wieder auf³⁾.

Soweit nun diese Fragen chemische sind, hat die Entwicklung der Wissenschaft ihre Beantwortung durch Gerhardt in allen Punkten widerlegt. So hat, um nur eine Behauptung sachlich zu widerlegen, Dessaignes im Jahre 1853 die Hippursäure durch Zusammenbringen der Zinkverbindung des Glycocolls mit Benzoylchlorür synthetisch erzeugt; und hieran knüpfen sich nun, wie allgemein bekannt ist und welche, auch nur theilweise, anzuführen, zu weit von dem gesteckten Ziele entfernen dürfte, eine lange Reihe solcher aufsteigender Synthesen.

Man müsste über solche Behauptungen als Irrungen eines bedeutenden Mannes, die ja auch dort nie fehlen, stillschweigend hinweggehen, wenn sie nicht eine Seite von allgemeiner Wichtigkeit darböten. Gerhardt sucht mit seinen Behauptungen nicht sowohl der Erkenntniss neue Wege zu bahnen, sondern vielmehr sich über seine Zeitgenossen und Vorgänger zu stellen. Ein Irrthum, der eine solche Absicht nicht erkennen lässt, wird stets milde und schonend zu beurtheilen sein; aber ein Irrthum, der solchen Bestrebungen seinen Ursprung verdankt, wird diese Rücksicht nicht zu beanspruchen haben.

Es muss in der Wissenschaft zum allgemeinen Gesetze werden, dass sich der Einzelne nicht von den Gesamtbestrebungen loslöse, dass er sich nicht loslösen kann, wenn er nicht Gefahr laufen will, von Schritt zu Schritt zu straucheln. Wie

Dumas und Laurent, so hat auch Gerhardt die Wissenschaft als ein Erzeugniss spontaner genialer Einfälle betrachtet. Wohl sind auch die Rollen beim Baue eines wissenschaftlichen Gebäudes ungleich vertheilt; auch hier giebt es Handlanger, die Material herbeischaffen, Maurer, die die Steine nach dem vorgezeichneten Plane einfügen, Polire, denen die Leitung des Rohbaues übertragen ist, und schliesslich Ingenieure, deren Geist die Vollendung des Baues, der Entwurf, vorschwebt. Es soll hier nicht erörtert werden, ob Gerhardt die Qualification eines solchen Ingenieurs zukäme, man könnte sie ihm, in Anbetracht seines weitgehenden Einflusses, zugestehen; aber jedenfalls hat er es verschmäht, seine Kraft dem allgemeinen Interesse unterzuordnen; er hat sich nicht in den Grundriss des Plane vertieft, sondern es vorgezogen, ein eigenes Gebäude zu errichten. Die Folgen seines Vorgehens sind nicht ausgeblieben; es hat sich keiner gefunden, der sein Gebäude in seinem Sinne weiter geführt hätte; man hat es niedergerissen, und die Reste des selben theilweise zur Fortführung des Hauptbaues, theilweis zur Errichtung neuer Gebäudchen verwendet, die demselben Geschieke verfallen sind.

Ein solches Vorgehen hat aber noch eine andere bedenkliche Seite, es wird dadurch die Leistungsfähigkeit des Individuums selbst geschwächt und unterbunden. Wer sich losgelöst hat aus dem gemeinsamen Streben, der wird sehr leicht das Opfer seiner Illusionen; er kann die so nothwendigen Rectificationen nicht mehr vornehmen, weil sie nur im Hinblick auf die Gesamththätigkeit vorgenommen werden können. Er verliert die richtige Schätzung seiner individuellen Kraft; er vergisst, dass das, was er kann und weiss, zum grössten Theile ein ererbtes ist; er kommt in Gefahr, sie für ein selbstständig erworbenes oder besser für ein von ihm erschaffenes Gut zu halten.

Hätte sich übrigens Gerhardt die Mühe genommen, aus seinen Behauptungen die nächsten Folgerungen zu ziehen, so würde er selbst das Unrichtige derselben eingesehen haben. Denn wenn organische Verbindungen nicht durch chemische

Kräfte erzeugt sind, so werden sie auch nicht durch chemische Kräfte zusammengehalten, und es lässt sich durchaus nicht einsehen, wie ein organischer Körper ausserhalb eines Organismus bestehen könne. Es wäre auch ganz nutzlos sie zu analysiren, da ja die Analyse derjenige Process ist, welcher die Producte der geheimnissvollen Lebenskraft zerstört, also kein Vorgang ist, der einen Rückschluss auf ihre Bildung gestattete. Die organische Chemie würde damit aufhören eine Disciplin der allgemeinen Chemie zu bilden und müsste einer Physiologie zugewiesen werden, welche sich lediglich auf die Annahme einer Lebenskraft stützt. Alle diese Folgerungen stehen in directem Widerspruch mit der ganzen Thätigkeit Gerhardt's.

Man hat Berzelius den Vorwurf gemacht, dass er Dualist gewesen sei und glaubte ihn damit allein widerlegt zu haben; er war es auch dort, wo ihn chemische Thatsachen dazu bestimmten. Aber einem so unwissenschaftlichen, sich selbst widersprechenden Dualismus hat Berzelius nie gehuldigt.

Es scheint mir übrigens, dass die unklaren Vorstellungen Gerhardt's in einem ideellen Zusammenhange mit den chemischen Typen Dumas' stehen. Dumas hat aus inneren Gründen, wie namentlich Pelouze nachwies*), es hierüber nie zu einer klaren, wissenschaftlichen Definition gebracht; aber er scheint darunter theilweise eine durch unbekannte Kräfte zusammengehaltene Verbindung verstanden zu haben, die sich der zerstörenden, d. i. chemischen Wirkung des Chlors widersetzt und dieses selbst zwingt, eine seiner Natur widersprechende Rolle zu spielen.

Glücklicher als in diesen allgemeinen speculativen Betrachtungen, glücklicher als mit seiner Classification war Gerhardt dort, wo er aus chemischen Thatsachen Schlüsse zog, wo er die Deductionen des Philosophen durch die Inductionen des Naturforschers ersetzte. Man wird nicht allzusehr irren, wenn man in der Kunst, chemische Thatsachen zu interpretiren und daraus Schlüsse zu ziehen, die Frucht der Liebig'schen Schule erkennen will.

*) Siehe Grundlage der modernen Chemie, S. 89.

108 Gerhardt's Ansichten über Lebenskraft etc.

Gerhardt war es aufgefallen, dass jede organische Substanz, welche unter dem Einflusse eines chemischen Agens zerfällt, stets die Elemente $C_2 O_4$, die Elemente $H_4 O_2$ und $N_2 H_4$ oder ein Multiplum dieser Mengen entwickle. Er begnügte sich nicht diese Thatsache einfach zu registriren, sondern er forschte nach der Ursache der Erscheinung und er war so scharfsinnig, dieselbe zum Theil zu entdecken und die Frage in solcher Weise zu lösen, dass er hierdurch einen bleibenden Einfluss geübt hat.

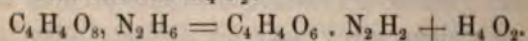
Sein Ideengang ist folgender: Bei der Bildung des Benzins, Cumins, Cinnamins, Anisols aus den entsprechenden Säuren, bei Entstehung von Sumpfgas aus Essigsäure, von Brenzweinsteinsäure aus Weinsäure, von Brenzmekonsäure aus Mekonsäure, von Itakonsäure aus Citronensäure, bei der Bildung des Anilins aus der Anthranilsäure, des Alkohols aus Traubenzucker, des Orcins aus dem Lecanorin, kurz in all den Fällen, wo aus einer organischen Substanz sich Kohlensäure abspaltet, entstehen stets die Mengen $C_2 O_4$, niemals CO_2 , $C_3 O_6$, $C_5 O_{10}$, d. h. niemals Multipla von ungeraden Zahlen.

Daraus gehe nun nicht allein hervor, dass das Aequivalent — hier abwechselnd in der Bedeutung von Molecül und Atom gebraucht — der Kohlensäure $C_2 O_4$ und das des Kohlenoxyds $C_2 O_2$ sei, sondern auch dass dem Kohlenstoff das Aequivalent $C_2 = 150$ zukomme, wenn $O = 100$ gesetzt werde.

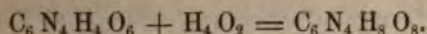
Das Aequivalent des Wassers sei aber $H_4 O_2$. Denn analysire man die Reactionen, ohne eine theoretische Idee darauf anzuwenden, und vergleiche die Reactionen der Körper mit einander, so werde man finden, dass stets, wenn bei einer Reaction Wasser hinzutrete oder sich abscheide, dies immer in dem Verhältniss $H_4 O_2$ geschehe.

Von den zahlreichen Thatsachen, mit welchen Gerhardt seine Meinung begründet, heben wir hervor¹⁾:

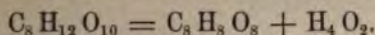
Saures oxalsaures Ammoniak verwandelt sich in Oxaminsäure unter Austritt von $H_4 O_2$:



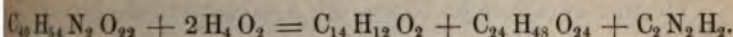
Parabansäure verwandelt sich in Oxalursäure unter Aufnahme von $H_4 O_2$:



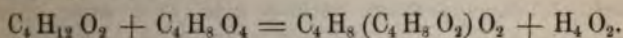
Äpfelsäure wird Maleinsäure unter Abscheidung von $H_4 O_2$:



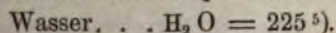
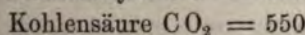
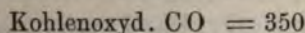
Das Amygdalin verwandelt sich in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure unter Aufnahme von $2 H_4 O_2$:



Alle zusammengesetzten Aetherarten erzeugen sich durch Vereinigung einer Säure mit den Elementen von Alkohol unter Abscheidung von $H_4 O_2$:



Gerhardt schlug nun vor, das Atomgewicht des Sauerstoffs = 200, das des Kohlenstoffes = 150, das des Wasserstoffes = 12,5 zu setzen, wonach dann die Formeln des Kohlenoxydes $C_2 O_2$, der Kohlensäure $C_2 O_4$, des Wassers $H_4 O_2$ sich in folgende „Aequivalente“ übertragen liessen:



Damit schien nun nichts Wesentliches und Neues erreicht: die Formeln waren dieselben, wie sie Berzelius angenommen hatte, nur besaßen die Elemente doppelt so hohe Atomgewichte. Aber das Neue und Folgeschwere lag in dem Rückschlusse, den Gerhardt nunmehr bezüglich der Constitution der Salze und der Metalloxyde zog.

Er sagt:

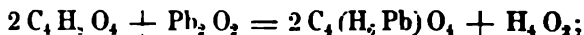
„Die Constitution der Salze, sowie alle Chemiker sie angenommen haben, ist nicht mehr zulässig, wenigstens in der organischen Chemie. Denn wenn das Aequivalent des Wassers $H_4 O_2$ ist, so sieht man, dass z. B. die freie Essigsäure kein essigsaures Wasser, $C_4 H_6 O_3$, $H_2 O$, ist, weil $H_2 O$ nur die Hälfte von 1 Aeq. Wasser sein würde.

„Aus demselben Grunde würde das Aequivalent des Bleioxydes z. B. nicht $Pb O$, sondern $Pb_2 O_2$ sein oder vielmehr $Pb_2 O$ (neue Bezeichnung $O = 200$). Wenn sich ein Salz durch eine

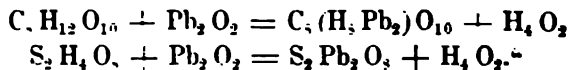
110 Gerhardt's Ansichten über Lebenskraft etc.

Säure und ein Metalloxyd bildet, so tauscht dieses sein Metall gegen das Aequivalent Wasserstoff der Säure aus. Folgendes sind alsdann die Reactionen:

für eine einbasische Säure, z. B. die Essigsäure:



für eine zweibasische Säure, die Aepfelsäure, die Schwefelsäure:



Diese Auffassungsweise enthält also zwei neue Punkte: 1) wurde betont, dass die einbasischen Säuren nur die Elemente von einem halben Molecüle Wasser enthalten; 2) wurde der Versuch gemacht, die Metalloxyde analog dem Wasser constituirte aufzufassen; keineswegs war aber hierin Gerhardt consequent. Merkwürdig genug ist es aber gerade seine Inconsequenz oder der Widerspruch mit seinem eigenen Princip, der ihn das Richtige wieder finden liess. Gerhardt meinte nämlich, „dass das Aequivalent des Wassers, sowie man es künftig annehmen muss, gewisse seltsame Anomalien verschwinden lässt, welche man zwischen der Theorie der Volumen, der Atomentheorie und der Theorie der Aequivalente bemerkt.“

Gerhardt wollte also offenbar solche Formeln schreiben, welche diesen drei Theorien Genüge leisteten. Wir wissen heute, dass die Aequivalentformeln niemals mit den Moleculargewichtsformeln identisch sein können, wenn sie auch zu denselben in einer einfachen Beziehung stehen. Wäre aber Gerhardt consequent gewesen, so hätte er analog dem Wasser $\text{H}_4 \text{O}_2$ auch das Bleioxyd mit $\text{Pb}_4 \text{O}_2$ bezeichnen müssen, dann wäre aber seine Idee der einbasischen Säuren ungerelmt erschienen.

Zu einer dem eigentlichen Sachverhalt näher kommenden Deutung gelangt Gerhardt erst in seinem Grundriss der organischen Chemie; er sagt dort:

„In der anorganischen Chemie haben die Chemiker als Vergleichungspunkt 100 Gewichtstheile Sauerstoff, worauf sich

alle Aequivalente beziehen, gewählt, während sie in der organischen Chemie zu gleichem Zwecke 200 Gewichtstheile angenommen haben. Man hat also dem Aequivalente des organischen Sauerstoffs ein doppelt so grosses Gewicht zuerkannt als dem des anorganischen Sauerstoffs.

„Ich bin zur Erkenntniss dieses Irrthums gelangt durch die sorgfältige Erwägung einer grossen Anzahl von organischen Reactionen, in welche ich immer C_2O_4 , H_4O_2 , das heisst doppelt so grosse Quantitäten eingehen sah, als die sind, welche man in der anorganischen Chemie als Aequivalente betrachtet. Diese Thatsache steht mit einem andern Umstande im Einklang, dem nämlich, dass in allen durch Versuche gehörig bestätigten organischen Formeln die Aequivalente des Wasserstoffs durch 4 theilbar waren. Auf welche Art man übrigens jene Anomalien auch erklären mag, man wird zuletzt doch nur zwischen diesen beiden Schlussfolgerungen wählen können, ob nämlich H_4O_2 und C_2O_4 ein Aequivalent oder ob sie zwei Aequivalente vorstellen. Nach der ersten Annahme müsste man die anorganischen Formeln verdoppeln, um sie mit den organischen in Einklang zu bringen, und diese Veränderung hatte ich zuerst vorgeschlagen. Nach der andern Hypothese ist es nothwendig, die meisten organischen Formeln zu spalten; ich ziehe jetzt diesen zweiten Ausweg vor.

„Man erklärt sich leicht, wie jener Irrthum sich in die Wissenschaft eingeschlichen hat. Da man sich das Wasser als aus gleichen Aequivalenten eines jeden Bestandtheils zusammengesetzt dachte, so lag der Schluss nahe, dass man alle Metalloxyde, die sich gegenseitig durch Zusammensetzung und Eigenschaften entsprechen, durch die allgemeine Formel MO ausdrücken müsse.

„Um die Aequivalente der organischen Stoffe zu bestimmen, hat man nothwendig mit der Analyse der Salze anfangen müssen, denn die Aequivalente der neutralen Verbindungen sind durch Erörterung ihrer Reactionen bestimmt worden. So hat z. B. die Kenntniss des Aequivalents der Essigsäure erlaubt, das des Alkohols daraus abzuleiten u. s. w. Man hat also das essigsaure

112 Gerhardt's Ansichten über Lebenskraft etc.

Silber analysirt, und aus der Quantität von Metall, welche die Analyse gab, hat man die Quantität des Silberoxyds, dessen Existenz im Salze angenommen wird, berechnet. Diese Quantität hat man nun als ein Aequivalent betrachtet, und so dasjenige der organischen Substanzen daraus abgeleitet“⁴⁾).

Aber auch in diesen Behauptungen ist klar Erkanntes mit Unklarem vereinigt. Richtig ist es, dass Berzelius die Moleculargewichte mancher organischen Verbindungen im Vergleiche zu manchen anorganischen verdoppelt hat; der von Gerhardt angegebene Grund mag dabei in zweiter oder dritter Linie bestimmend mitgewirkt haben; aber er ist keineswegs der Hauptgrund; wir sehen dies sofort daran, weil verschiedene anorganische Verbindungen nach der Berzelius'schen Schreibweise ebenfalls ein verdoppeltes Moleculargewicht aufweisen. Diesen Umstand erklärt man nicht, wenn man mit Gerhardt annimmt, Berzelius habe in der organischen Chemie den Sauerstoff = 200, in der anorganischen = 100 gesetzt; eine Erklärung, die übrigens von den Chemikern der damaligen Zeit mit Lächeln aufgenommen wurde; denn eine nur flüchtige Ueberlegung musste sofort zeigen, dass dadurch allerdings das Moleculargewicht verdoppelt worden, aber die relative Anzahl der Atome im Molecül die richtige gewesen wäre, während doch nach der andern „Hypothese“ Gerhardt's die meisten organischen Formeln zu spalten waren. Ferner ist auch die Behauptung Gerhardt's, dass man stets das Wasser als aus einem Aequivalent*) Wasserstoff und aus einem Aequivalent Sauerstoff bestehend betrachtet habe, ganz unrichtig. Berzelius, der hier allein in Betracht kommen kann, that dies niemals; er betrachtete stets das Wasser als aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt und schrieb H_2O ($O = 100$; $H = 6,24$ oder $O = 16$; $H = 1$).

So sagt er in seinem Lehrbuche (V. Aufl., Bd. 1, S. 150):

„Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 6,2398. Es wird mit H bezeichnet. Allein der Wasserstoff hat eine überwiegende

*) Gerhardt gebraucht hier Aequivalent in der Bedeutung von Atom.

igung, sich in paarigen Atomen mit anderen Körpern zu vereinigen, und mit völliger Sicherheit kennt man noch keinen Fall, wo er sich mit ihnen in ungeraden Zahlen verbindet. Sein doppeltes Atomgewicht ist $= 12,4795$ und dessen Symbol H.

„Einige Chemiker, namentlich englische, nehmen das doppelte Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit an, aus folgenden Gründen: 1) weil sie das Wasser als aus einer gleichen Atomenzahl beider Elemente zusammengesetzt betrachten; 2) weil das Atomgewicht des Wasserstoffs von allen das niedrigste sei und 3) weil sie vermuthen, die Atomgewichte aller übrigen Körper seien gerade Multipla vom doppelten Atomgewicht des Wasserstoffs. Sehr viele nähern sich diesem Verhältniss, z. B. das des Sauerstoffs, welches mit dem des Wasserstoffs als Einheit verglichen, 8,013 ist, was jene Chemiker gerade zu 8 annehmen. Am Schlusse der anorganischen Chemie werde ich indessen zeigen, dass dieses gerade multiple Verhältniss nicht von der Erfahrung bestätigt wird, so weit wenigstens die Genauigkeit bei den Analysen bis jetzt kommen konnte. Ausserdem scheint der Umstand, dass alle einfachen beständigen Gase bei gleichem Volumen, gleicher Temperatur und gleichem Drucke eine gleiche spezifische Wärme haben, einen Beweis zu enthalten, dass sie auch eine gleiche Anzahl von einfachen Atomen enthalten müssen.“

Seite 372 desselben Bandes bemerkt er:

„Das Wasser besteht aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff. Sein Atom wiegt 112,479 und wird mit H_2O oder H bezeichnet.“

Man sieht hieraus unwiderleglich, dass im strikten Sinne der Berzelius'schen Auffassung das Atomgewicht des Sauerstoffs auch $= 16$ gesetzt werden kann; den $\frac{100}{6,2398} = 16,026$ oder $8,013 \cdot 2$; und dass Gerhardt mit dieser Annahme durchaus nichts Neues begründet hat. Berzelius hatte die Gay-Lussac'sche Volumtheorie vollständig adoptirt.

Wenn die Mehrzahl der jetzt in Wirksamkeit stehenden Chemiker diesen Umstand nicht in entsprechender Weise würdigt, so liegt eine Entschuldigung darin, weil zwischen der Ber-

zelius'schen Schreibweise und der heutigen die Gmelin'sche liegt, welche aber nicht mit Atomgewichten, sondern mit Mischungs- oder Aequivalentgewichten rechnete und den Sauerstoff deshalb $= 8$, den Wasserstoff $= 1$ setzte, das Wasser HO schrieb. Aber von „Reformen“ kann man auch hier nicht sprechen; denn Gerhardt hat auch hier nur einen von Berzelius längst gekannten Umstand in ein neues Gewand gekleidet.

In der Folge nun spaltete Gerhardt alle organischen und anorganischen Formeln, welche 4 Vol. Dampf entsprachen, so dass ihr Moleculargewicht nur 2 Volumen ausmachte; dadurch wurde auch die Formel des Ammoniaks, welche Berzelius NH_3 ($\text{N} = 28$, $\text{H} = 2$), NH_3 , ebenso die Formel der Salpetersäure NO_5 , $\text{HO} = \text{HNO}_3$ u. s. w.

Die Atomgewichte der Metalle wurden auf die Hälfte herabgesetzt, um die Metalloxyde dem Wasser entsprechend formuliren zu können; man schrieb nun statt KO , NaO , PbO , AgO u. s. w. K_2O , Na_2O , Pb_2O , Ag_2O u. s. w.; das Eisenoxyd, das Antimonoxyd wurden durch Fe_4O_3 , Sb_4O_3 ausgedrückt.

Aus allen diesen Vorschlägen Gerhardt's hat die Wissenschaft bleibenden Gewinn gezogen. Aber diese „Reform“ hat ein scheinbar sehr geringfügiger Umstand veranlasst und der ganze Unterschied in dem Formelausdrucke Berzelius' und Gerhardt's lässt sich auf diesen zurückführen. Berzelius wusste, wie wir oben gesehen haben, sehr wohl, dass das Wasser 2 At. H und 1 At. O enthalte; aber er legte diesem Umstande keine fundamentale Bedeutung bei, er behandelte ihn mehr als Ausnahme, legte sich allerdings diese dadurch zurecht, dass er annahm, der Wasserstoff besitze eine ausserordentliche Neigung sich in paaren Atomzahlen zu verbinden; dieser H repräsentierte ihm ein Aequivalent, welches sich mit einem Aequivalent oder Atom O zu Wasser verband. Dadurch wurden die Atomgewichte aller Elemente, welche mit Wasserstoff Verbindungen der ersten Ordnung bildeten, wie Chlor, Jod, Brom, Fluor, Phosphor, Stickstoff, Arsen und Antimon um die Hälfte zu gross, das Molecül dieser Verbindungen selbst wurde ebenfalls verdoppelt. Ber-

berzelius schrieb also HCl , HBr , HFl , PH_3 , SbH_3 , AsH_3 , welche Formeln 4 Vol. Dampf repräsentiren. Derselbe Fehler machte sich dann bei der Salpetersäure, die Berzelius NO_5 , HO und bei der Essigsäure, die er $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, HO schrieb, geltend.

Der einzige Fehler der Berzelius'schen Auffassung lag demnach, wie Blomstrand bemerkt, in seiner Aequivalenttheorie. Er hatte an der von Lavoisier noch herstammenden Vorstellung, dass der Sauerstoff der Mittelpunkt der Chemie sei, festgehalten und ihn auch zum Maasse der Aequivalenz der Stoffe gewählt. Dadurch erhielt er beim Messen des chemischen Geldwerthes eine zu grosse Scheidemünze und er konnte den geringeren chemischen Wirkungswerth des Wasserstoffes nicht entsprechend berücksichtigen: die volle Entwicklung der Volumtheorie hatte er sich dadurch abgeschnitten. Es war gewiss eine bedeutungsvolle That Gerhardt's, dies erkannt zu haben, aber es war keine „Reform“, es war nur die Entwicklung eines Keimes, den Berzelius selbst gepflanzt und gehegt hatte.

Aber die Art dieser Entwicklung entsprach nicht der stillen, geräusch- und selbstlosen Wirksamkeit, die Berzelius zierte; er liebte es, seine Ideen mit bereits Erkanntem in Beziehung zu setzen, um die Continuität der Wissenschaft zu wahren.

Anders verhält es sich mit Gerhardt; dieser suchte Widersprüche, er fand einen Gefallen daran, sich auf Kosten Anderer geltend zu machen; aus einem neuen Gesichtspunkte zog er die äussersten Consequenzen. Dadurch kam, insoweit dies nicht schon durch Dumas und Laurent bewirkt war, ein neuer und fremdartiger Zug in die Behandlung der Wissenschaft, und dem ferner Stehenden erschien manches neu dem Wesen nach, was nur neu war in der Art sich geltend zu machen.

Wenn nun aber zuzugeben ist, dass Berzelius von der Erkenntniss der Zusammensetzung des Wassers nicht die entsprechende Anwendung in Bezug auf die Zusammensetzung der Metalloxyde gemacht hat, so lässt sich Gerhardt gegenüber behaupten, dass er hier die Consequenzen bis zur Unhaltbarkeit gezogen hat. Berzelius kennt mit Ausnahme gewisser Oxydule, die aber keine eigentlichen salzfähigen Basen bilden, keine

Metalloxyde, welche analog dem Wasser zusammengesetzt sind; Gerhardt kennt nur solche. Um so viel als Berzelius hinter dem Richtigen zurückblieb, gerade um so viel ist Gerhardt über dasselbe hinausgeschritten. Die Halbirung sämtlicher Atomgewichte der Metalle seitens Gerhardt hat sich denn auch bald als eine Uebereilung herausgestellt; man hat dieselbe nur noch bei denjenigen Metallen beibehalten, bei welchen sie weiter durch das Gesetz der specifischen Wärme begründet ist, also bei den Alkalimetallen und bei dem Silber.

Die inneren Gründe aber, welche Berzelius' Verhalten in diesen und anderen Punkten bestimmten, sind viel schwerer wiegend, als die Gerhardt's. Berzelius liess sich nie, weder bei der Feststellung der Atomgewichte der Elemente, noch bei der Bestimmung der Anzahl der Atome im Molecül, durch einen einzigen Gesichtspunkt leiten, sondern er erwog alle Momente sorgfältigst und zog aus allen die Grundsätze für seine Wahl; diese seine Vorsicht hatte bei ihm einen so sichern wissenschaftlichen Takt entwickelt, dass er selbst in den schwierigsten Fällen das zu jener Zeit Richtige erkannte. Anders war es bei Gerhardt: Dieser fasste immer nur eine Seite heraus, brachte sie aber dann mit äusserster Consequenz zur Geltung. Wenn er also in den soeben besprochenen Punkten manches richtiger erfasst hat, so ist daran nicht etwa eine besonders hohe wissenschaftliche Befähigung Schuld — hierin erreichte er Berzelius nicht entfernt — sondern es ist der glückliche „Griff“ eines Denkens, in dem aber nicht wenige Missgriffe zu verzeichnen sind.

Der Atomgewichtstabelle, welche Gerhardt für einige einfache Körper in seinem Grundriss S. 59 aufgestellt hat, stelle ich die Berzelius'sche gegenüber.

| Gerhardt: | | | | Berzelius: | | | |
|-------------|-------|---|-------|-------------|-------|---|---------|
| Sauerstoff | . . . | O | 100 | Sauerstoff | . . . | O | 100 |
| Wasserstoff | . . . | H | 6,25 | Wasserstoff | . . . | H | 6,24 |
| | | | | | | H | 12,48 |
| Phosphor | . . . | P | 196,4 | Phosphor | . . . | P | 196,02 |
| | | | | | | P | 392,041 |

über die rationellen Formeln.

117

| Gerhardt: | | | Berzelius: | | |
|-------------------------------------|----|--------|-----------------------|----|----------|
| Schwefel | S | 200 | Schwefel | S | 200,75 |
| Jod | J | 787,5 | Jod | J | 792,996 |
| | | | | J | 1585,992 |
| Brom | Br | 500 | Brom. | Br | 499,81 |
| | | | | Br | 999,62 |
| Chlor | Cl | 225 | Chlor. | Cl | 221,64 |
| (Marignac, Erdmann und Marchand) | | | | Cl | 443,28 |
| Fluor | Fl | 110 | Fluor | Fl | 117,717 |
| | | | | Fl | 235,43 |
| Stickstoff | N | 87,5 | Stickstoff | N | 87,53 |
| | | | | N | 175,06 |
| Kalium | K | 245 | Kalium | K | 488,856 |
| Natrium | Na | 145,45 | Natrium | Na | 289,729 |
| Baryum | Ba | 425 | Baryum | Ba | 855,29 |
| (Salvétat) | | | | | |
| Strontium | Sr | 275 | Strontium | Sr | 545,929 |
| (Salvétat) | | | | | |
| Calcium | Ca | 125 | Calcium | Ca | 251,651 |
| (Dumas und Stass) | | | | | |
| Antimon | Sb | 403,25 | Antimon | Sb | 806,452 |
| Blei | Pb | 650 | Blei | Pb | 1294,645 |
| (Erdmann und Marchand) | | | | | |
| Eisen | Fe | 162,5 | Eisen. | Fe | 350,527 |
| Kupfer | Cu | 200 | Kupfer | Cu | 395,60 |
| Quecksilber | Hg | 625 | Quecksilber | Hg | 1251,29 |
| Silber | Ag | 687,5 | Silber | Ag | 1349,66 |
| (Erdmann und Marchand) | | | | | |
| Gold | Au | 621,5 | Gold | Au | 1229,165 |
| | | | | Au | 2458,33 |
| Platin | Pt | 618,75 | Platin | Pt | 1232,08. |

Reducirt man die von Gerhardt und Berzelius angenommenen Atomgewichte auf Wasserstoff, $H = 1$, und setzt die heute gebräuchlichen Atomgewichte in eine dritte Columnne, so ergeben sich für:

| | Ger- hardt: | Ber- zelius: | Neueste |
|-----------------------|----------------|-----------------|---------|
| Sauerstoff | 16 | 16 | 16 |
| Wasserstoff | 1 | 1 | 1 |
| Phosphor | 31,4 | 31,4 | 31,0 |
| Schwefel | 32 | 32 | 32 |
| Jod | 126 | 127 | 127 |
| Brom | 80 | 80 | 80 |
| Chlor | 36 | 35,5 | 35,5 |
| Fluor | 17,6 | 18,8 | 19 |
| Stickstoff | 14 | 14 | 14 |
| Kalium | 39,2 | 78,3 | 39,1 |
| Natrium | 23,1 | 46,4 | 23,0 |
| Baryum | 68,0 | 137,0 | 137,0 |
| Strontium | 44,0 | 87,5 | 87,5 |
| Calcium | 20,0 | 40,3 | 40,0 |
| Antimon | 64,5 | 129,2 | 122,0 |
| Blei | 104,0 | 207,4 | 207,0 |
| Eisen | 26,0 | 56,1 | 56,0 |
| Kupfer | 32 | 63,4 | 63,5 |
| Quecksilber | 100 | 200 | 200,0 |
| Silber | 110 | 216 | 108,0 |
| Gold | 99,4 | 196,9 | 197,0 |
| Platin | 99,0 | 197,4 | 197,5 |

Von den Atomgewichten, welche Gerhardt den von ihm aufgeführten 22 Elementen beilegt, erweisen sich also, von unbedeutenden Differenzen abgesehen, nur 12 mit den jetzigen übereinstimmend, während die Berzelius'schen in 19 Fällen dieselben geblieben sind. Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, dass Berzelius auch in diesem Falle einen grösseren Scharfblick bewiesen hat, obwohl wir nicht verkennen wollen, dass die, im Allgemeinen zwar weniger begründeten, Annahmen Gerhardt's uns von dem verhängnissvollen Doppelstrich befreiten, der so tief einschneidende Folgen übte.

Im Uebrigen dürfte hier noch auf Blomstrand's ausgezeichnetes Werk, „Die Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869“,

zu verweisen sein, wo S. 12 bis 38 alle hierher gehörigen Momente mit grösster Klarheit und Unpartheilichkeit gewürdigt sind.

¹⁾ Selbst Philosophen von so vorsichtiger und vermittelnder Haltung wie Lotze erkennen diese Auffassung an.

„Wie gross auch der Unterschied des Lebens von dem Unlebendigen in Bezug auf die Gedanken sein mag, zu deren Darstellung in der Welt der Erscheinungen beide berufen sein mögen, so wenig darf doch die Wissenschaft den ursächlichen Zusammenhang der Verwirklichung und Erhaltung des Lebens auf andere Gesetze und Kräfte zurückführen, als in der übrigen Natur gelten, aus der auch das Lebendige sich entwickelt und in die es vergehend zurückgeht Nicht durch eine höhere, eigenthümliche Kraft, die sich fremd dem übrigen Geschehen überordnete, nicht durch unvergleichlich andere Gesetze des Wirkens wird das Lebendige sich von dem Unlebendigen unterscheiden, sondern nur durch die besondere Form der Zusammenordnung, in die es mannigfaltige Bestandtheile so verflacht, dass ihre natürlichen Kräfte unter dem Einflusse der äusseren Bedingungen eine zusammenhängende Reihe von Erscheinungen nach denselben allgemeinen Gesetzen entwickeln müssen, nach denen auch sonst überall Zustand aus Zustand zu folgen pflegt (Lutze, Mikrokosmos, Bd. 1, S. 54, 1856).

L. Feuerbach dagegen, bei dem ein grosser Gedanke stets eine unumwundene Anerkennung fand, nennt „die Idee von der Einheit der organischen und unorganischen Natur die erhabendste Idee und Errungenschaft der neuesten Zeit.“ (Sein Nachlass, herausgegeben von K. Grün, Bd. II, S. 104.)

²⁾ Grundriss der organischen Chemie, von Dr. Karl Gerhardt. Aus dem Französischen übersetzt von Dr. Adolph Wurtz, Bd. I, S. 2, 3, 4.

³⁾ Gerhardt: Ueber die chemische Classification der organischen Substanzen. Journal f. praktische Chemie, Bd. 27, S. 443.

⁴⁾ Gerhardt, l. c. S. 448.

⁵⁾ l. c. S. 451, 456.

⁶⁾ Grundriss, S. 54.

VI.

Gerhardt's Ansichten über die rationellen Formeln.

Einen eigenthümlichen Standpunkt nimmt Gerhardt den gegenüber ein, was man als rationelle Formel bezeichnet. Wenn dieser näher bestimmt werden soll, so wird es zunächst nothwendig sein, darzulegen, was man bis zu ihm darunter verstanden hat. Die Auffassung Berzelius' und seiner Schule wird also auch hier den Ausgangspunkt unserer Untersuchung bilden.

Man unterscheidet bekanntlich eine empirische und eine rationelle Zusammensetzung und bedient sich als Ausdruck für dieselbe der empirischen und der rationellen Formeln. Die empirischen Formeln geben nur die Anzahl der Atome an, welche in dem Molecül einer Verbindung enthalten sind; sie stützen sich zunächst auf die Resultate der Elementaranalyse, aber sie enthalten doch mehr als ein nacktes Resultat derselben, da dieses durch die Vorstellung von Atom- und Moleculargewicht bereits rectificirt worden ist. So ergiebt, um das von Kolbe gegebene Beispiel hier mitzutheilen, die Analyse des essigsauren Silberoxydes folgende procentische Zusammensetzung:

| | | |
|----|---|-------|
| C | = | 14,4 |
| H | = | 1,8 |
| O | = | 19,2 |
| Ag | = | 64,6 |
| | | <hr/> |
| | | 100,0 |

Dividirt man diese Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so erhält man folgendes Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Silber:

$$C = \frac{14,4}{6} = 2,4 \text{ oder } 4,$$

$$H = \frac{1,8}{1} = 1,8 \text{ oder } 3,$$

$$O = \frac{19,2}{8} = 2,4 \text{ oder } 4,$$

$$Ag = \frac{64,6}{108} = 0,6 \text{ oder } 1.$$

„Unter der durch andere Thatsachen begründeten Voraussetzung, dass die Essigsäure eine einbasische Säure ist, kann man aus obiger Bestimmung folgern, dass 1 At. essigsaures Silberoxyd aus 1 At. Silber, 4 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff verbunden enthält. Da offenbar die freie Essigsäure ebenso viel Kohlenstoffatome besitzt, wie das Silbersalz, so darf man schliessen, dass die Essigsäure selbst aus $C_4H_4O_4$ besteht. Es ergiebt sich daraus ferner, dass diese Essigsäure ein Atom basisches, durch andere Oxyde ersetzbares Wasseratom enthält; wir drücken demnach die empirische Zusammensetzung derselben durch die Formel: $HO \cdot C_4H_3O_3$ und die des Silbersalzes durch $AgO \cdot C_4H_3O_3$ aus 1).“

Es ergiebt sich aus diesen Darlegungen mit Evidenz, dass wir rein empirische, d. h. nur Thatsachen ausdrückende Formeln überhaupt nicht schreiben; dass die einfachste Formel wohl analytische Thatsachen zur Grundlage hat, die aber erst durch bestimmte Voraussetzungen gedeutet werden können. Die Formel $C_4H_4O_4$ lässt aber nicht erkennen, welche Functionen den einzelnen Atomen übertragen sind und insofern drückt die einfache Angabe der Atome ein rein thatsächliches Verhältniss aus.

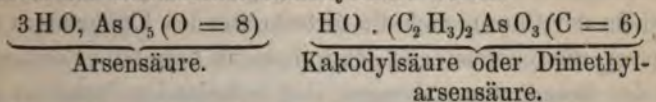
Sucht man nun durch eingehendere Forschungen die Functionen der einzelnen Atome der Verbindungen zu bestimmen und dieselben durch entsprechende Gruppierung auszudrücken, so erhält man die rationellen Formeln. Es ist klar, dass, je tiefer wir hier eindringen, um so umfassender unsere Kenntniss von

diesen Functionen sich gestalten werden und dass in demselben Maasse der geistige Inhalt unserer rationellen Formeln zunehmen wird. Dieselben können nun wohl als die Marksteine unserer aufsteigenden Erkenntniss betrachtet werden; sie dürfen nicht, wie häufig geschieht, als etwas absolut Gegebenes und Unveränderliches aufgefasst werden, sondern sie müssen, dem Charakter der inductiven Forschung entsprechend, eine unserem wachsenden Wissen gemässe Zunahme ihres gedanklichen Inhaltes aufweisen. Den Beweis davon werden wir führen, wenn wir nun weiter an der Hand Kolbe's²⁾ die Veränderungen verfolgen, welche unsere Auffassung der rationellen Zusammensetzung der Essigsäure erlitten hat.

Berzelius betrachtete die wasserfreie Säure zuerst als das Trioxyd des Acetylradicals und schrieb $C_4H_3 + O_3$, die wasserhaltige als $C_4H_3O_3, HO$ und nahm an, dass darin alle vier Kohlenstoffatome und andererseits die drei Wasserstoffatome gleichwerthig seien. Später erkannte man, dass Methyl einen Bestandtheil dieses Radicals ausmacht, und dass demnach zwei Atome Kohlenstoff eine andere Rolle spielen, als die beiden im Methyl vorhandenen Kohlenstoffatome. Eine Entdeckung Gerhardt's lieferte bald darauf den Beweis, dass auch die drei Sauerstoffatome der Essigsäure nicht gleichwerthig sind, dass vielmehr zwei derselben mit dem Acetyl $(C_2H_3)C_2$ ein sauerstoffhaltiges Radical: $(C_2H_3)C_2O_2$ bilden, und dass dieses als näherer Bestandtheil in der Essigsäure fungirt. Demgemäss galt die Essigsäure als das Monoxydhydrat eines aus 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Sauerstoff und 1 At. Methyl bestehenden Acetylradicals.

Durch Frankland's Entdeckungen gewann man die Erkenntniss, dass in unorganischen Verbindungen an die Stelle des Chlors und Sauerstoffs organische Radicale eintreten können, in der Weise, „dass dadurch die Sättigungscapacität der in ähnlicher Verbindungsweise auftretenden Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt werde.“ (Kolbe: Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 101, S. 259.) So habe

man die Kakodylsäure, welche man früher mit der arsenigen Säure verglich, auf die Zusammensetzung der Arsensäure zu beziehen, indem 2 At. Sauerstoff der letzteren gegen 2 At. Methyl ausgetauscht werden, wodurch dann die dreibasische Arsensäure zu der einbasischen Kakodylsäure werde:



Diese Erkenntniss diene nun weiter zur Bestätigung und weiteren Ausführung einer von Kolbe bereits 1848 ausgesprochenen Vorstellung, der nämlich, dass die fetten Säuren gepaarte Radicale enthalten, welche einerseits aus C_2 , andererseits aus Wasserstoff, Methyl, Aethyl, überhaupt aus den Alkoholradicalen bestehen. So entstehe aus der zweibasischen Kohlensäure $2 \text{ H O} \cdot (\text{C}_2 \text{ O}_2) \text{ O}_2$ die einbasische Essigsäure, indem ein Atom des extraradicalen Sauerstoffs durch Methyl vertreten werde: $\text{H O} \cdot \text{C}_2 \text{ H}_3 (\text{C}_2 \text{ O}_2) \text{ O}$ (Kolbe: Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 293—332).

Diese Idee fand dann durch Wanklyn's Darstellung der Essigsäure aus Natriummethyl und Kohlensäure ihre thatsächliche Bestätigung. „Damit ist“, wie Kolbe bemerkt, „über die Constitution der Essigsäure wieder ein ganz neues Licht verbreitet, ohne dass dadurch die Richtigkeit der bisherigen Betrachtungsweise im Geringsten beeinträchtigt wird. Man sieht nun, welche Functionen die 2 At. Kohlenstoff, die 2 At. Sauerstoff und das Methylatom in der Essigsäure haben. Die ersten beiden, $\text{C}_2 \text{ O}_2$, bilden das Radical, welches die Essigsäure und Kohlensäure gemein haben, und das Methyl der Essigsäure nimmt die Stelle eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure ein, ohne übrigens durchaus dessen Functionen zu übernehmen, wie schon die verschiedene Basicität beider Säuren ausweist, welche überall von der Anzahl der extraradicalen Sauerstoffatome abhängt.

„Durch Erwägungen ähnlicher Art ist man weiter zu der Erkenntniss gelangt, dass auch im Aethyl und in den kohlenstoffreicheren Alkoholradicalen nicht alle Kohlenstoffatome gleich-

wertig sind, sondern das ihre Verbindungen in ähnlicher Weise, wie die fetten Säuren, von der Kohlensäure deriviren, nämlich zwei weiteren Sauerstoffatome der letzteren durch je zwei Wasserstoffatome vertreten enthalten.“

Man ersieht aus diesen Betrachtungen, dass in den rationellen Formeln der Chemie sich die fortschreitenden Erfahrungen verkörpern; die Bestrebungen des wahren, in bewusster Continuität mit den Gesamtbestrebungen sich befindenden Forschers sind auch in dieser Hinsicht nur darauf gerichtet, die gemachten Erfahrungen zum allseitigen Ausdruck zu bringen.

„Um nur Erkenntnisse der näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen zu gelangen, sind,“ fährt Kolbe fort, „vor Allen immer möglichst vielfältige Erfahrungen theils über ihre Bildungsweisen, theils über ihre Zersetzungen zu sammeln und, nachdem man sich hieraus eine bestimmte Ansicht gebildet hat, ist mit Umsicht zu prüfen, ob diese Vorstellung in allen Consequenzen sich bewährt, und ob sie auch auf verwandte ähnliche Fälle anwendbar ist.“

Im Gefühle der Kraft also, welches die zum Bewusstsein gelangte Gemeinsamkeit der wissenschaftlichen Arbeit erzeugt und im Hinblick auf den bereits zurückgelegten Weg wird an der endlichen Lösung der schwierigen Frage nach der rationellen Constitution, bei welcher man nach Berzelius „niemals genug Vorsicht in den Schlüssen, genug Gründlichkeit in den Urtheilen und genug Vielseitigkeit in den Beweisen anwenden kann“, der wahre Forscher nicht verzagen.

Anders Gerhardt. Er, der in anderen Fragen so kühn Lösungen vorweg nahm, die der Zukunft vorbehalten waren, er verwirft die Bestrebungen, die rationelle Constitution der Verbindungen zu bestimmen, er verwirft rationelle Formeln.

„Es ist“, sagt Gerhardt, „ein so allgemein verbreitetes Vorurtheil, dass man durch chemische Formeln die atomistische Zusammensetzung der Körper ausdrücken kann, d. h. die wirkliche Anordnung ihrer Atome, dass es mich vielleicht Mühe kosten wird, einige meiner Leser vom Gegentheil zu überzeugen“³⁾.

Wir müssen hier gleich am Eingange Einspruch erheben gegen die wenig wissenschaftliche Art, mit der Gerhardt seinen Kampf gegen die rationellen Formeln eröffnet. Aus dem Gesagten ist nicht zu ersehen, was Gerhardt eigentlich meint; ja dasselbe ist in so hohem Grade unklar, dass es dem, welcher mit der Stellung Gerhardt's nicht bekannt ist, zweifelhaft erscheinen könnte, ob denn Gerhardt die Vorstellungen bekämpfen will, die vorhin, als in den Worten rationelle Formel und rationelle Zusammensetzung enthalten, dargelegt wurden⁴⁾. Dies wird nur aus dem Zusammenhange klar.

Aber das ist nicht der einzige Fehler; bei näherem Zusehen bemerken wir, dass Gerhardt zwei Vorstellungen als identisch fasst, die es nicht sind. Und da wir Gerhardt als einen Mitbegründer der modernen Chemie anzusehen haben, so möchte hier die Frage erlaubt sein, ob nicht auch Gerhardt die erste Veranlassung war, dass der Begriff rationelle Formel in der modernen Chemie ein so confuser geworden ist. Kolbe macht in seiner Schrift: „Die Moden der modernen Chemie“, darauf aufmerksam und weist durch Nebeneinanderstellung der Definitionen, welche die berühmtesten Vertreter dieser Richtung hierüber gegeben haben, nach, dass dort das Wort chemische Constitution „jeden möglichen, zum Theil selbst unfasslichen Sinn, nur nicht den besitzt, in welchem dieses Wort von Berzelius gebraucht ist.“ A. a. O., Separatabdruck, S. 22.

Eine Formel, die nur die „atomistische Zusammensetzung“ ausdrückt, ist weder eine empirische noch eine rationelle, sie ist der Ausdruck der Analyse, d. h. sie giebt die relative Anzahl der constituirenden elementaren Atome an. Aus dieser atomistischen Formel entwickelt man erst die empirische, d. h. diejenige, welche die absolute Anzahl der in einer organischen Verbindung vorhandenen elementaren Atome angiebt. Dies geschieht, indem man das Moleculargewicht der betreffenden Verbindung feststellt. Bei Säuren und Basen findet man dies durch Analyse ihrer Salze, bei indifferenten Stoffen durch Studium ihrer Bildungsweisen und Zersetzungen, bei Gasform annehmenden Stoffen durch Ermittlung des specifischen Gewichts

der Dämonie u. s. w. (Siehe hierüber Kolbe's Ausführliches Lehrbuch, 8. 8 bis 12.)

Der Beisatz aber, *wirkliche Anordnung der Atome*, bezieht sich, wie aus dem Nachfolgenden erst klar wird, auf die rationelle Zusammensetzung, aber er drückt durchaus das nicht aus, was Berzelius und seine Schule darunter versteht. Atom ist ein Begriff und ein Begriff ist nicht identisch mit realer, d. i. wirklicher Existenz, mit der Existenz, welche von meiner Vorstellung unabhängig ist, welche sich geltend macht, ob ich will oder nicht, welche sich meinen Augen, meiner Nase, meinen Ohren, kurz meinem ganzen Gefühlsapparate aufdrängt, die sich mit einem Worte sinnlich geltend macht.

Wie die Backsteine wirklich angeordnet sind, die ein Haus zusammensetzen, das braucht man nicht durch Vorstellungen zu demonstrieren, es kann durch eine Zeichnung klar gemacht werden, denn die Backsteine besitzen reale Existenz, brutale sogar, wenn sie einem nämlich auf den Kopf fallen. Wie aber die Atome „wirklich“ angeordnet sind, das werden wir nie erfahren, oder es wird uns wenigstens durch Zeichnungen nicht klar gemacht werden können; hier müssen Vorstellungen eingreifen, da eben Atome keine sinnlichen Wesen sind. Indess wird dies noch ausführlicher zu erörtern sein bei Betrachtung der Lehren der Structurchemiker, welche die Erforschung der „wirklichen“ Anordnung der Atome zu der eigentlichen Basis ihrer Speculationen gemacht haben.

In der klaren Erkenntniß dieses Sachverhaltes hat wohl Kolbe diese Speculationen als auf Illusionen beruhend zurückgewiesen: „Wir werden, sagt derselbe, allerdings durch unsere Forschungen über die chemische Constitution der Körper niemals eine klare Anschauung von der Art und Weise gewinnen, wie die einzelnen Atome gegen einander gelagert sind; aber welche Functionen einzelne Atome oder Atomgruppen anderen gegenüber haben, bleibt dem geistigen Auge nicht verhüllt“¹⁾.

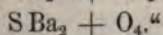
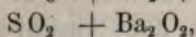
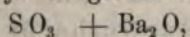
In der letzteren Richtung allein durfte Gerhardt einen Angriff versuchen, wenn anders er nur den Geist der Berzelius'

sehen Auffassung bekämpfen wollte und nicht auch in diesem Falle die Schatten seiner erregten Phantasie.

Wir kehren nach dieser Auseinandersetzung zu seiner Polemik zurück:

„So erscheint die Präexistenz der Schwefelsäure und des Barytes im schwefelsauren Baryt so einleuchtend, so conform allen errungenen Wahrheiten, dass es als eine Verwegenheit erscheint, diese Ansicht bekämpfen zu wollen. Und doch ist nichts leichter, als darzuthun, dass sie auf Illusion, auf falscher Auslegung der Erscheinungen beruht.

„Die, welche annehmen, der schwefelsaure Baryt enthalte Schwefelsäure und Baryt, beide als solche, stützen sich auf die Thatsache, dass dieses Salz sich durch die unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile bildet und wieder in diese zerlegt werden kann. Allein der schwefelsaure Baryt entsteht auch durch die Verbindung von schwefliger Säure mit Baryumhyperoxyd oder durch die von Schwefelbaryum mit Sauerstoff und man kann den schwefelsauren Baryt gleichfalls wieder in schweflige Säure oder Schwefelbaryum umwandeln. Wenn sich die Zusammensetzung der Atome in einer chemischen Verbindung aus ihrer Bildungsweise ableiten liesse, so hätte man für den schwefelsauren Baryt wenigstens drei verschiedene Formeln:



Zunächst ist es nun nicht richtig, dass die Berzelius'sche Theorie der Salze, Säuren und Basen lediglich aus der Interpretation ihrer Bildungsweise hervorgegangen ist. Ich habe, wie ich glaube, den Nachweis geführt (Grundlage der modernen Chemie, S. 72), dass jene vielmehr zu einer Vorstellung von dem Wesen der Salzbildung führt; wir begreifen, warum eine Säure sauer, eine Basis alkalisch, ein Salz neutral sein kann: wir durchschauen den Zusammenhang von Ursache und Wirkung. Die dritte Formel zeigt z. B. einen solchen Zusammenhang nicht, sie drückt nichts aus als den Vorgang der Oxydation, während sie die Natur des Productes nicht im Entferntesten andeutet.

Wir werden also — wollen wir überhaupt in den chemischen Formeln unsere Erfahrungen möglichst umfassend ausdrücken — der ersten Formel unbedingt den Vorzug zu geben haben.

Was die mittlere Formel anbelangt, so enthält sie einen durchaus unrichtigen Gedanken. Wir wissen, dass die sogenannten Hyperoxyde eben keine salzfähigen Basen sind; dass sie mit anderen Säuren, die vollständig gesättigte Sauerstoffverbindungen sind, erst Sauerstoff abgeben; der Sauerstoff wird hier nur deshalb nicht frei, weil die schweflige Säure eine grosse Neigung hat, noch ein Atom Sauerstoff aufzunehmen; wir wissen ferner, dass die Hyperoxyde mit Salzsäure Chlor entwickeln, dass sie also nicht das dem Hyperoxyd, sondern das dem Oxyd entsprechende Chlorid bilden. Es wäre nun doch jeder chemischen Vorstellung zuwider, wenn man aus der Bildung des schwefelsauren Baryts durch Baryumhyperoxyd und schwefliger Säure folgern wollte, dass diese ihn auch zusammensetzen, zumal dieses angebliche schwefligsaure Baryumhyperoxyd in allen seinen Eigenschaften mit dem auf anderem Wege erzeugten schwefelsauren Baryt übereinstimmt.

Wir sehen also in dieser Kritik das Wesen der rationellen Berzelius'schen Formeln nicht getroffen, sondern vielmehr durchaus verfehlt; sie ist eine Kritik des Missverständes und nicht der Erkenntniss. Was Gerhardt in dem Nachfolgenden beifügt, ist nicht geeignet, diese Ansicht zu erschüttern.

„Nun die Gründe, warum die Chemiker der ersten Formel den Vorzug geben: sie hat den Vorthail, in uns die Erinnerung an eine gewisse Zahl von ähnlichen Körpern oder Thatsachen zu erwecken und insbesondere die der doppelten Zersetzungen, deren der schwefelsaure Baryt fähig ist nach Art anderer schwefelsaurer Salze oder anderer Barytsalze. Wenn wir uns den schwefelsauren Baryt als die Verbindung einer Säure und einer Basis denken, so geschieht dies weniger um die Art der Bildung dieses Salzes durch die unmittelbare Verbindung der Säure und Base auszudrücken, als um seine Aehnlichkeit in Bezug auf chemische Umwandlungen mit dem schwefelsauren Blei und Eisen, mit dem phosphorsauren oder salpetersauren

Baryt zu erinnern; wir wollen so daran erinnern, dass man im schwefelsauren Baryt das Baryumoxyd durch Bleioxyd oder Eisenoxyd ersetzen und ihn in andere schwefelsaure Salze umwandeln kann; mit einem Wort, die Formel, welche aus dem schwefelsauren Baryt gleichsam ein doppeltes Gebäude bildet, zusammengesetzt aus Säure und Basis, soll daran erinnern, dass man diesen Körper durch doppelte Zersetzung in eine gewisse Anzahl analoger Zusammensetzungen verwandeln kann. Dies ist der wahre Sinn der dualistischen Lehre und der darauf gegründeten Nomenclatur; er schliesst für gewisse Erklärungen die Anwendung jener Formeln nicht aus, welche den schwefelsauren Baryt als eine Verbindung von schwefliger Säure mit Baryumhyperoxyd oder Sauerstoff und Schwefelbaryum betrachten. Wenn letztere Formeln weniger Analogieen ausdrücken als die dualistische Formel, so haben sie ihrerseits auch gewisse Beziehungen in Zusammensetzung und Reaction, welche durch die Bezeichnung des schwefelsauren Baryts als eine Verbindung von Säure und Basis nicht bemerkbar gemacht wurden.“

Das schärfer sehende Auge wird nicht verkennen, dass in diesen Aeusserungen eine theilweise Zurücknahme des vorhin Angeführten enthalten ist; so enthält z. B. die Anerkennung, dass in der Berzelius'schen Formel eine grössere Zahl von Analogieen ausgedrückt ist, genug Grund, um sie auch für die berechtigtere zu halten. Was nun aber die Beziehungen in Zusammensetzung und Reaction anbelangt, welche die beiden anderen Formeln ausdrücken, so hat Gerhardt leider vergessen, sie näher zu begründen und es muss dies seinen zahlreichen Anhängern überlassen bleiben, da sie nicht zu entdecken sind.

Man würde aber zu weit gehen, wenn man aus dem bereits Mitgetheilten den Schluss ziehen wollte: Gerhardt verwerfe überhaupt die rationellen Formeln. Er verwirft in der That nur die von Anderen, nicht die von ihm aufgestellten, letztere erkennt er an. Aber er ist sich in keinem Punkte recht klar: erstens weiss er nicht recht, was er bestreiten soll, er hat stets andere Dinge im Kopf als der, den er bekrittelt; zweitens nicht, was er begründen will; das eine Mal greift er zu hoch in seinen

Anforderungen, das andere Mal wieder zu niedrig, das dritte Mal nähert er sich der richtigen Mitte.

Auf Seite 800 vergleicht Gerhardt die Aethyltheorie Liebig's mit der Aetherintheorie Dumas' und bemerkt dann:

„Heutzutage ist die Theorie vom Aethyl fast allgemein angenommen (unter einer allerdings modificirten Gestalt). Geschah dies wirklich, weil die Aethyltheorie als wahrer, als die des Zweifachkohlenstoffes erkannt wurde? Ich glaube nicht: meiner Ansicht nach sagen beide Theorien weniger, als sie sich zu behaupten anmaassen; weder die eine, noch die andere giebt die absolute Zusammensetzung⁶⁾ des Aethers, beide thun weiter nichts, als eine gewisse Reihe von Analogien anzuführen; nur dass die Aethyltheorie mehr Analogien umfasst, als die Theorie vom Zweifachkohlenwasserstoff; und was das Glück der ersten gemacht hat, ist, dass die Analogieen, welche sie ausdrückt, von derselben Ordnung sind, wie die, welche machten, dass man der Formel des schwefelsauren Baryts als Verbindung von Säure und Basis den Vorzug gab. Natürlich musste die Aethyltheorie die des Doppelkohlenwasserstoffs überleben, da sich in der anorganischen Chemie die dualistische Formel des schwefelsauren Baryts erhielt, unter Ausschluss der Formeln, welche an andere Arten der Bildung dieses Salzes erinnern. Dieses, wohl verstanden, hindert nicht, dass die Formel vollkommen rationell sei, welche den Alkohol als eine Verbindung von Wasser und Zweifach-Kohlenwasserstoff darstellt, da man den Alkohol in Wasser und ölbildendes Gas umwandeln kann, gerade so, wie man die umgekehrte Reaction bewirken und das ölbildende Gas in Alkohol umwandeln kann.“

Wenn wir auf den letzten Fehler zurückgehen wollen, den Gerhardt bei seiner Beurtheilung macht, so liegt er in Folgendem. Gerhardt träumt stets von „absoluter“ Erkenntniss und hier macht er unbewusst die Voraussetzung: Berzelius und seine Schule wolle in ihren rationellen Formeln die absolute Constitution der Verbindungen darlegen. Möglicher Weise ist der Traum von dem „Absoluten“ bei Gerhardt deutschen Ursprungs. Gerhardt hat vielleicht während seines Studiums

in Deutschland von der Philosophie gekostet, die während der dreissiger Jahre noch auf den deutschen Universitäten gelehrt wurde und die das „Absolute“ in ein System gefasst zu haben glaubte. Es ist hier sicherlich nicht der Platz darauf einzugehen, zumal L. Feuerbach in seiner classischen Schrift: „Kritik der Hegel'schen Philosophie“ *in specie* bewiesen hat, „dass auch die Hegel'sche Philosophie hervorgegangen ist zu einer bestimmten Zeit, wo die Menschheit, wie zu jeder anderen Zeit, auf einem bestimmten Standpunkte stand, eine bestimmte Philosophie existirte, dass sie sich auf diese Philosophie bezog, sich dieser anschloss, dass sie also selbst einen bestimmten und endlichen Charakter habe“, wo er ferner *in genere* bewiesen hat, dass man das Absolute auch in der Philosophie nicht brauchen kann.

Aber das haben wir zu betonen, dass das Absolute am allerwenigsten in den Naturwissenschaften einen Platz finden kann. In Gerhard't's Geist liegt ein sonderbares Gemisch von klarer Auffassung und Selbsttäuschung. Seine Classification hält er für eine absolute; denn er meint, alle zu entdeckenden Thatsachen müssten sich ihr einfügen lassen; bei den rationellen Formeln sieht er recht gut ein, dass man keine absoluten schreiben kann; aber nun macht er der Berzelius'schen Schule die Imputation, dass sie die absolute Constitution darlegen wolle. Diese Anschuldigung ist bereits widerlegt worden: ein einziger Blick auf die Geschichte der Constitution der Essigsäure, die wir vorhin nach Kolbe gegeben haben, zeigt, dass dies durchaus nicht der Fall ist. Diese Richtung ist sich vollkommen bewusst, dass es nur eine fortschreitende und keine absolute Erkenntniss giebt.

Wir müssen indess noch eine falsche Auffassung Gerhard't's beleuchten. Gerhard't glaubt, dass jede Formel vollkommen rationell sei, wenn ihr nur eine chemische Reaction entspreche. Das ist falsch. Ziel, Zweck und Aufgabe der Naturforschung kann nur sein, aus einer Reihe von anscheinend verschiedenen Fällen das Gemeinsame, Bleibende, Gesetzmässige herauszufinden. Nimmt man deshalb alle rationellen Formeln, welche über eine

Verbindung aufgestellt werden können, als gleichwerthig an, so verzichtet man thatsächlich darauf, dieses Bleibende zu finden. Letzteres Verfahren, consequent zur Anwendung gebracht, wäre dann das Grab jeder wissenschaftlichen Auffassung:

Aber freilich ist Gerhardt auch hier zu klar, um es nicht voranzusehen; denn gleich auf der nächsten Seite nimmt er seine vorige Behauptung wieder zurück und sagt:

„Fasst man das Ganze zusammen, so drücken chemische Formeln nur Beziehungen und Analogieen aus und können nur diese ausdrücken; die besten sind diejenigen, welche die meisten Beziehungen und Analogieen andeuten.“

Damit möchte nun im Allgemeinen klar gelegt sein, dass den Zweifeln Gerhardt's ein tieferer Werth abzusprechen ist. Wer eine wissenschaftliche Richtung kritisiren will, muss vor Allem die Grundsätze, von welchen sie ausgeht, bestimmt erfasst haben. Das hat aber Gerhardt auch in diesem Falle versäumt.

Indess gehört nur ein geringes Maass von Kritik dazu, um einzusehen, dass Gerhardt selbst gegen die von ihm aufgestellten Grundsätze fehlt. Nach ihm haben die chemischen Formeln den Zweck die Beziehungen zu veranschaulichen, welche die Körper in Bezug auf ihre Umwandlungen untereinander verbinden. Diese Umwandlungen drückt man durch Gleichungen aus; das Wesen einer Reaction bestehe aber nur in einem Platzwechsel der Atome oder Atomgruppen innerhalb eines Molecüls. Daraus hat ein moderner Chemiker, Erlenmeyer, den gewiss richtigen Schluss gezogen, dass man zu keiner Vorstellung von einem Platzwechsel gelange, wenn man sich nicht vorher eine solche von der Ruhelage gebildet habe⁷⁾. Wenn man also rationelle Formeln schreiben wolle, so könne dies nur den Zweck haben, ihre räumliche Lagerung zu veranschaulichen.

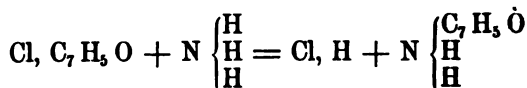
So kam es, dass die Entwicklung der Chemie, welche zum Theil in Gerhardt ihren Ausgangspunkt fand, fast unmittelbar darauf den ganz entgegengesetzten Weg einschlug: gerade die, welche heute als seine Vertreter gelten, glauben in Wahrheit die „absolute Constitution“ der Verbindungen ergründen zu

können, sie malen die Art der Verbindung der Atome auf das Papier und suchen durch nach einer Schablone gezogene Striche ihre chemische Wirkung auszudrücken. Wenn ein Unbefangener diese monströsen Structurformeln von heute, die nicht selten halbe Seiten einnehmen, betrachtet, so wird er sicherlich zu der Meinung veranlasst, man könnte chemische Atome mit den Fingern aus einander klaben oder ihre Verbindung mit der Scheere trennen. Eine solche totale Umänderung wäre nicht möglich gewesen, wenn die ursprüngliche Auffassung eine klare und unzweideutige gewesen wäre. Für die Beurtheilung des Werthes dieser Richtung ist es aber nicht gleichgültig, wenn man sieht, wie dieselbe von einem Extrem in das andere stürzt, ohne jemals die richtige Mitte zu finden.

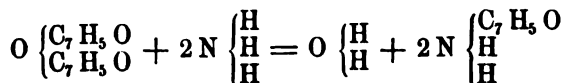
Ein Werth möchte aber doch den Aufstellungen Gerhardts beizumessen sein; es ist dies folgender. Gerhardt erregte Zweifel an der Richtigkeit dessen, was man bisher angenommen hatte; er beleuchtete Punkte, die vor ihm sich der kritischen Prüfung entzogen hatten; er veranlasste damit auch diejenigen, welche sich von ihm nicht in das Schlepptau nehmen liessen, zu einer sorgfältigeren Prüfung ihres Standpunktes; die Begriffe wurden dadurch geläutert, sie gewannen an Umfang und Genauigkeit. Kritik und, wenn es sein muss, Polemik bewahren allein die wissenschaftliche Forschung vor Stagnation; sie sind die mächtigsten Mittel, neue Geisteskräfte in Thätigkeit zu setzen. Wer davon überzeugt ist, dem wird die Wirksamkeit Gerhardt's immerhin als eine sehr bedeutsame erscheinen.

Nicht minder bekannt sind die Ideen, welche Gerhardt bezüglich der Natur der Radicale aufstellte. Die Mehrzahl aller Reactionen deutete er als doppelte Zersetzungen; Radicale oder Rückstände waren ihm die Elemente aller Verbindungen, welche bei solchen Zersetzungen ein- oder austraten. Er erläutert dies an folgenden Beispielen:

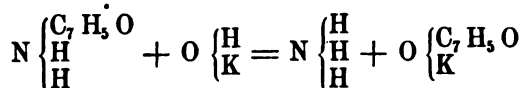
Durch Einwirkung von Chlorbenzöl und Ammoniak entsteht Benzamid und Chlorwasserstoffsäure:



Wasserfreie Benzoesäure und Ammoniak geben Benzamid und Wasser:



Benzamid und Aetzkali bilden Ammoniak und benzoesäure Kali:



Das Chlorbenzoyl, die wasserfreie Benzoesäure, das Benzamid enthalten nun das Radical Benzoyl; Ammoniak, Wasser und Kali enthalten das Radical Wasserstoff. Da nun der Austausch nicht allein zwischen Benzoyl und Wasserstoff, sondern auch zwischen Chlor — aus Chlorbenzoyl entstehe Stickstoffbenzoyl und Chlorwasserstoff — sowie zwischen Sauerstoff und Wasserstoff — aus Benzoyloxyd und Ammoniak werde Wasserstoff Stickstoffbenzoyl u. s. w. — stattfinden, so sei die Benenennung des Radical auch auf das Chlor des Chlorbenzoyls und Chlorwasserstoffsäure, auf den Stickstoff des Ammoniaks und Benzamid auf den Sauerstoff des Wassers und der wasserfreien Benzoesäure u. s. w. anwendbar.

„Man sieht“, bemerkt Gerhardt hierzu, „dass ich im Gegensatz zu den meisten Chemikern den Ausdruck Radical im Sinne der Beziehung und nicht in dem eines isolirbaren isolirten Körpers nehme.“

Einen Theil dieser Auffassung dürfen wir, meine ich, als einen Fortschritt anerkennen. Die Analogie, welche bei den meisten Chemikern zwischen Radical und Element bestand, wurde gebrochen, aus dem Radical wurde ein beweglicher Begriff, die Isolirbarkeit desselben wurde nicht mehr als wesentlich angesehen, das Radical war hier in einem freieren Verstande erfasst; um die Existenz eines solchen anzunehmen, genügt die Thatsache, dass bei eintretenden Reactionen ein Atomcor

sich dieser entzog und intact blieb. Aber es scheint mir doch mindestens zweifelhaft, ob das Verdienst dieser, das Verständniss der Reactionen erleichternden Begriffsbestimmung lediglich Gerhardt zuzuschreiben ist. Hat nicht bereits Liebig ähnliche Ideen geäußert? Sagt er nicht — eine Stelle, die bereits früher citirt worden ist — man erschliesse die zusammengesetzten Radicale aus der Natur und dem Verhalten ihrer Verbindungen, und wenn uns auch ihre Kenntniss im isolirten Zustande nicht gleichgültig sein dürfe, so sei sie uns zum wenigstens nicht nothwendig? „Die Radicale existiren für uns in den meisten Fällen nur in der Vorstellung.“

Ich finde keinen wesentlichen Unterschied zwischen dem, was Liebig, und dem, was Gerhardt meint; letzterer wandte hier die Ideen Liebig's nur an, zeigte in einem speciellen Falle die Verwendbarkeit derselben und machte so seine Vorstellungen auch denen geläufig, welche gewöhnt sind, Goldkörner nur dann in Umlauf zu setzen, wenn sie zu einer flachen, handlichen Münze geprägt sind.

Indess hat man doch aus den soeben entwickelten Vorstellungen Gerhardt's ganz sonderbare Schlüsse gezogen. So bemerkt Ladenburg (Entwicklungsgeschichte, S. 191): „Gerhardt hat aber zuerst auf die Möglichkeit der Annahme zweier Radicale in einer Verbindung hingewiesen und dadurch jeden Gedanken an die reale Existenz von abgesonderten Gruppen zerstört.“ Reale Existenz! Giebt es denn auch eine unreale? Ist nicht die Existenz das realste? Nun ist vielleicht der Nachdruck auf das „abgesondert“ zu legen. Wenn aber Gerhardt selbst die elementaren Atome zu Radicalen macht, hat er damit nicht gerade die Abgesondertheit derselben bezeichnen wollen, das, was viel treffender, aber in eingeschränkterem Sinne Berzelius und Kolbe als extraradical bezeichneten? Ist nicht überhaupt schon mit dem Begriff Atom das Abgesonderte gegeben? Hat Gerhardt etwa dynamische Vorstellungen ausdrücken wollen?

Durch solche und ähnliche Deutungen, durch solche Subtilitäten werden nach und nach die klarsten Begriffe getrübt;

schliesslich verbindet Jeder mit den Worten neue, ihm zusagende Begriffe und die Fortentwicklung der Wissenschaft stockt aus demselben Grunde wie der Thurmbau zu Babel.

¹⁾ Kolbe, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 16.

²⁾ Das Nachfolgende ist im Wesentlichen Kolbe's Abhandlung: Constitution in der zweiten Auflage des chemischen Handwörterbuchs, entnommen. Doch habe ich mich veranlasst gesehen, einige Punkte durch Zurückgehen auf die betreffenden beigelegten Originalabhandlungen Kolbe's näher zu erläutern, um so auch dem Nichtfachmanne den geschichtlichen Einblick zu erleichtern.

³⁾ Dies und Folgendes: Lehrbuch der organischen Chemie von Gerhardt. Deutsche Originalausgabe, vom Verfasser besorgt, IV. Bd., S. 598.

⁴⁾ So äussert sich z. B. Kopp in seiner Entwicklung der Chemie über den von Gerhardt bezüglich der rationellen Formeln eröffneten Kampf:

„Im ausgesprochensten Contraste dazu, wie man während längerer Zeit die näheren Bestandtheile gewisser complicirter zusammengesetzter Verbindungen zu kennen, oder doch wenigstens auf diese Erkenntniss hinarbeiten zu sollen glaubte, beurtheilten es nun hervorragende Förderer*) unserer Wissenschaft als das Richtigere, von Solchem, was doch nur zu Fictivem führe, ganz abzusehen, den Verbindungen die Formeln beizulegen, welche die Zusammensetzung der kleinsten Theilchen aus elementaren Atomen angeben ohne die Art der Gruppierung der letzteren ausdrücken zu wollen, und bei der Darlegung der Bildung, der Zersetzung von Verbindungen nur die factischen Beziehungen zwischen den dabei in Betracht kommenden Substanzen hervortreten zu lassen. An die Stelle des früheren Strebens, die rationellen Formeln der Verbindungen aufzusuchen und von ihnen für die Erklärung der chemischen Vorgänge Gebrauch zu machen, trat jetzt wieder zunehmende Benutzung der empirischen Formeln.“
L. c., S. 714.

⁵⁾ Kolbe im Artikel: Constitution.

⁶⁾ Was hier Gerhardt wieder unter „absoluter Zusammensetzung“ versteht, ist das, was man sonst als rationelle bezeichnet. Dieser fortwährende Wechsel in den terminis ist mit Ursache, dass man aus Gerhardt so viel herausgelesen, was er gar nicht gemeint hat.

⁷⁾ „In diesem Augenblicke besteht die Hauptthätigkeit der experimentell forschenden Chemiker in der Ermittlung der Constitution der Körper, d. h. in der Ermittlung der Aneinanderfügungsweise ihrer Elementarbestandtheile. Dass die Kenntniss der Constitution als Ergänzung der Kenntniss der Elementarzusammensetzung zu der Kenntniss des inneren Wesens der Körper für das Studium der chemischen Processe nothwendig ist, liegt auf der Hand, denn wenn man die Bewegung der Atome ver-

*) Als diese „Förderer“ werden Laurent, Gerhardt und Chancel angesehen.

ill, so muss man die Lage derselben zu kennen kennen, aber
egung beginnt.“ S. 7.

10 sagt Erlenmeyer: „Es ist einleuchtend, dass wir bei den
ntiren mit Hilfe der Analyse und Synthese die Constitution,
Bauweise der Bestandtheile der Körper zu erforschen, auch
ig deren Ortsveränderung zu verfolgen. Gelegenheit gewinnen.“
abe des chemischen Unterrichts: Rede, gehalten in der Öffent-
tzung der K. Akademie der Wissenschaften zu München 1871,
druck.

VII.

Ideen und Thatsachen, welche der Aufstellung der Gerhardt'schen Typentheorie vorangingen.

Eine weitere Leistung Gerhardt's, die, mit welcher sein Name in unserer Erinnerung unabtrennbar verbunden ist, ist die Aufstellung eines neuen typischen Systems. Bevor ich dieses darlege, muss ich der Arbeiten gedenken, welche die experimentelle Grundlage dazu lieferten, und der Entwicklung der Ideen, die sich hieran knüpften. Um diese jedoch vollständig würdigen zu können, werde ich etwas weiter zurückzugreifen haben.

Im Jahre 1815 machte Gay-Lussac die Beobachtung, dass das specifische Gewicht des Aetherdampfes mit dem von 2 Vol. des ölbildenden Gases und 1 Vol. Wasserdampf, das des Alkohols mit dem specifischen Gewichte von 1 Vol. ölbildendem Gase und 1 Vol. Wasserdampf übereinstimme; er schloss daraus, dass man den Aether als eine Verbindung von 2 Vol., den Alkohol als eine von 1 Vol. ölbildendes Gas mit 1 Vol. Wasser betrachten könne.

Dumas und Boullay begründeten im Jahre 1828 diese Vorstellung weiter und legten sie der Deutung sämtlicher Aetherarten zu Grunde. Diese beiden Chemiker betrachteten die Aetherarten als Verbindungen des ölbildenden Gases C_4H_4 , des Aetherins. Das Aetherin sollte ein dem Ammoniak analoger

Körper sein, welches durch Vereinigung mit 1 At. Wasser Aether, mit 2 At. Wasser Alkohol, mit 1 At. Chlorwasserstoff den Chloräther, mit 2 At. Schwefelsäurehydrat die Aetherschwefelsäure, mit 1 At. Oxalsäurehydrat den Oxaläther u. s. w. bilde. Die Analogie dieser Verbindungen mit den Ammoniakverbindungen geht aus den nachstehenden Formeln hervor:

Aetherinverbindungen:

| | | |
|-----------------------|-----------|----------------------|
| C_4H_4 | | Aetherin, |
| $C_4H_4 + HO$ | | Aether, |
| $C_4H_4 + 2HO$ | | Alkohol, |
| C_4H_4, HCl | | Chloräther, |
| C_4H_4, HO, C_2O_3 | | Oxaläther, |
| $C_4H_4, 2(HO, SO_3)$ | | Aetherschwefelsäure. |

Ammoniakverbindungen:

| | | |
|---------------------|-----------|--|
| NH_3 | | Ammoniak, |
| NH_3, HO | | Ammoniumoxyd, |
| NH_3, HCl | | Chlorammonium, |
| NH_3, HO, C_2O_3 | | Oxalsaures Ammoniak, |
| $NH_3, 2(HO, SO_3)$ | | Saures schwefelsaures Ammoniak ¹⁾ . |

Diese Theorie wurde namentlich von Liebig heftig angegriffen. (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 9, S. 1.) Auch Berzelius konnte sich mit derselben nicht befreunden; sie stand im Widerspruch mit seinen bereits entwickelten Ideen (S. 54 dieser Schrift) über die Zusammensetzung organischer Körper; aber er hat noch andere Bedenken: so fehlten dem Aetherin vollkommen alle basischen Eigenschaften, es verbinde sich nicht mit wasserhaltiger Schwefelsäure, nicht mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäuregas; zudem könnte das Ammoniumoxyd noch nicht isolirt dargestellt werden, was dagegen mit dem Aether der Fall sei und so sei das, was für die Ammoniumsalze nur eine wahrscheinliche Vorstellungsweise bleibe, für die Aetherverbindungen zur vollkommenen Wirklichkeit übergegangen. (Berzelius, Lehrbuch, IV. Aufl., Bd. 8, S. 191 u. 192.)

Wollen wir jedoch gerecht sein, so werden wir folgenden Worten Kolbe's beistimmen müssen: „Die sogenannte Aethertheorie war der erste Versuch, eine Reihe von Körpern durch ein gemeinschaftliches Band in Beziehung zu bringen; sie bildet in dieser Hinsicht den Anfang einer neuen Periode und ist daher für die Geschichte der Chemie von grösster Wichtigkeit“ (Kolbe: Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 1, S. 32.)

Durch ihre im Jahre 1832 ausgeführten, so berühmt gewordenen Untersuchungen über Benzoylverbindungen (Annalen der Pharmacie, Bd. 3, S. 249—282) hatten Liebig und Berzelius die Idee der organischen Radicale zuerst in umfassender Weise und zwar im Sinne Berzelius' begründet. Als Radical der Aetherverbindungen betrachteten sie das hypothetische Aethyl C_4H_{10} . Der Aether war das Oxyd dieses Radicals $C_4H_{10}O$, der Alkohol das Oxydhydrat desselben, $C_4H_{12}O_2 = 2C_4H_{10}O$ (J. Liebig: Handbuch der organischen Chemie, 1843, S. 96).

Von dem Vorgange bei der Aetherbildung durch Destillation eines Gemenges von Alkohol und Schwefelsäure gab Liebig folgende Erklärung: Zuerst bilde sich saures schwefelhaltiges Aethyl oxyd. Ueber die Temperatur von 140° erwärmt, zerfällt sich das saure schwefelsaure Aethyl oxyd in Aether und Wasser, welche überdestilliren, es entstehe ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, indem der Aether Gaszustand annehme. Lassen wir nun dem siedenden Gemisch fortwährend Weingeist nachfliessen, so findet an den Berührungsstellen eine Abkühlung statt und es bilde sich hier wieder das saure schwefelhaltige Aethyl oxyd. Dieses mische sich wieder mit der heisseren Flüssigkeit und zerlege sich dann wieder in Aether und Wasser, welche überdestilliren, und Schwefelsäure, welche wieder Aetherschwefelsäure bilde. Da, wo sich durch Zersetzung dieser Aetherschwefelsäure kein Wasser mitgerissen werden, denn hier wird oben Schwefelsäureanhydrid gebildet, welches das Wasser anzieht; aber beim Aufsteigen durch die Flüssigkeit wird es mit der Aether- und Wasserdampf, welcher der verdünnten Schwefelsäure mitgerissen werde. (Liebig, a. a. O., S. 111)

Berzelius hatte über die Zusammensetzung des Aethers und des Weingeistes andere Ansichten; ich muss auf dieselben näher eingehen.

Er bezeichnet, wie Liebig, den Aether als die Sauerstoffverbindung des Radicals Aethyl als Aethyloxyd $C_4H_{10}O$; aus dem specifischen Gewichte des Aetherdampfes leitet er jedoch Vorstellungen ab, die wesentlich von denen Liebig's abweichen und die ich in ihrer ganzen Ausdehnung wiedergeben muss; es scheint, dass sie fast ganz in Vergessenheit gerathen sind.

„Eine Betrachtung über die aus dem specifischen Gewichte des gasförmigen Aethers abgeleiteten Bestandtheile dieses Körpers führt zu sehr aufklärenden Resultaten: der Aether enthält auf 1 Vol. Sauerstoffgas 4 Vol. Kohlengas und 10 Vol. Wasserstoffgas:

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ Vol. Kohlengas} & = & 3,3712 \\ 10 \text{ Vol. Wasserstoff} & = & 0,6880 \\ 1 \text{ Vol. Sauerstoff} & = & 1,1026 \\ \hline & & 5,1618 \end{array}$$

Wäre die Summe dieser Zahlen gleich dem specifischen Gewicht des Aethergases, so würden die 15 einfachen Volumen des Aethers zu einem einzigen condensirt sein. Aber das specifische Gewicht des Aethergases ist nur halb so gross als jene Summe, nämlich 2,5809, und zeigt also, dass diese 15 Volumen sich zu zwei condensirt haben. Von diesen 2 Volumen ist das eine Sauerstoffgas. Was dagegen das Gas des Aethyls betrifft, so kann entweder das andere Volumen Aethylgas sein, welches sich dann ohne Condensation mit Sauerstoff verbunden hat oder es haben sich 2 Vol. Aethylgas mit 1 Vol. Sauerstoff verbunden und von 3 zu 2 Vol. condensirt. Dies sind bekanntlich die gewöhnlichen Alternativen. Im ersteren Falle bekommen wir das specifische Gewicht des Aethylgases, wenn wir von der erhaltenen Summe das Gewicht des Sauerstoffgases abziehen; es bleiben dann 4,0592. Im anderen Falle aber ist dies das Gewicht von 2 Vol. Aethylgas, das specifische Gewicht desselben also nur halb so gross, nämlich 2,0296. Dass dieses letztere das richtige ist, findet man aus dem specifischen Gewicht des Aethylchlorür-

gases, wovon 2 Volumen bestehen, aus 1 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Aethylgas, ohne Condensation, und wovon das letztere 2,0296 wiegt. Die 7 einfachen Volumen der Bestandtheile des Aethyls haben sich also in der Verbindung zu 1 Volumen verdichtet.

„Das Aethyloxyd enthält demzufolge in Gasform 1 Vol. Aethyl und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas, es besteht also aus 2 Vol. oder Atomen Radical und 1 Vol. oder Atom Sauerstoff.

„Das Atomgewicht des Aethyls ist zusammengesetzt aus:

| | Atom: | Procent: |
|-----------------------|-------|----------|
| Kohlenstoff | 2 | 83,006 |
| Wasserstoff | 5 | 16,994 |

Das einfache Atomgewicht ist 184,175, das doppelte 368,350.“
(Berzelius: Lehrbuch, IV. Aufl., Bd. 8, S. 193.)

In die fünfte Auflage ist diese wichtige Betrachtung nicht so vollständig übergegangen; aber das Resultat derselben ist folgendermaassen zusammengefasst: „Das Aethyloxyd besteht, gleichwie das Wassergas, aus 2 Vol. von dem Radical und 1 Vol. Sauerstoff, condensirt von 3 zu 2 Vol.“ (A. a. O., Bd. 5, S. 743.)

Diese Sätze beweisen zur Genüge, dass Berzelius die Zusammensetzung des Aethers mit bewundernswürdigem Scharfsinn erkannt hat. Die Definition der Typiker: der Aether ist Wasser, worin die beiden Wasserstoffatome durch Aethyl, C, H₅, ersetzt sind, lässt sich also unmittelbar aus Anschauungen ableiten, welche Berzelius mindestens 12 Jahre früher mit der grössten Klarheit und in Uebereinstimmung mit seiner Gesamtauffassung ausgesprochen hatte. Es liegt also auch hier eine Verkenennung des wahren Sachverhaltes vor, wenn man glaubt, die typische Schule sei auf einem ihr allein eigenthümlichen Wege zu diesen Vorstellungen gekommen. Das Wahre ist dieses: Berzelius ist ein zu ernster, wissenschaftlicher Kopf gewesen, als dass er solchen pointilleusen, zu Paradoxen sich zuspitzenden Definitionen mehr als formalen Werth beigelegt, geschweige dass er sie zum Fundament einer Theorie erhoben hätte.

Für den Alkohol nimmt Berzelius eine analoge Constitution an; er ist geneigt, ihm die Formel C_2H_6O zuzuerkennen.

„Betrachten wir die Bestandtheile des Alkohols in Gasform, so finden wir, dass er besteht aus:

2 Vol. Kohlengas = 1,6858

6 Vol. Wasserstoff = 0,4128

1 Vol. Sauerstoff = 1,1026

2 Vol. Alkoholgas 3,2012

„Daraus folgt also, dass diese 9 Volumen sich zu zwei condensirt haben, wovon das eine Sauerstoffgas ist. Es ist möglich, dass das andere 1 Vol. von einem Radical $= C_2H_6$ ist, allein eben so möglich ist es, dass das Radical 2 Volumen ausmacht, welches sich mit 1 Vol. Sauerstoff von 3 Vol. zu zwei condensirt hat. Letzteres ist sogar das Wahrscheinlichste, wenn der Alkohol so zusammengesetzt ist, dass er als das Oxyd eines Radicals C_2H_6 betrachtet werden kann, in welchem Falle die rationelle Formel für seine Zusammensetzung $2CH_3 + O$ wäre.“ (a. a. O., IV. Aufl., S. 143.)

Die Zusammensetzung des Alkohols hat also, wie wir jetzt mit Bestimmtheit sagen können, Berzelius nicht richtig erschaut; aber der Weg von ihm zu uns hätte doch keine besondere Schwierigkeiten geboten. Wer die Weiterentwicklung der Berzelius'schen Grundideen durch Kolbe kennt, wer in das Auge fasst, wie scharfsinnig dieser Chemiker die Functionen der einzelnen Atome zu bestimmen weiss, der begreift, wie nahe die richtige Erkenntniss lag. Freilich dürfen wir nicht vergessen, dass durch die Gmelin'sche Schreibweise die Volumtheorie nach und nach fast ganz in den Hintergrund gerieth und dass so Berzelius' Ideen nicht in voller Reinheit auf uns übergegangen sind.

Die oben dargelegte Ansicht Liebig's über die Zusammensetzung des Alkohols bestreitet Berzelius, aber mit grosser Zurückhaltung. Seine Gründe verdienen in das Gedächtniss zurückgerufen zu werden.

„Wäre das letztere — nämlich dass der Alkohol das Oxyd-
hydrat des Aethers ist — wirklich der Fall, so müsste diese
Wasser durch die stärkere Verwandtschaft einer anderen Basis
weggenommen werden können. Die Verwandtschaft der Baryt-
erde zum Wasser ist so gross, dass das Hydrat Weissglühhitze
verträgt, ohne sein Wasser zu verlieren; dennoch besitzt die
Baryterde nicht das Vermögen, das Wasser aus dem Alkohol
wegzunehmen und den Aether abzuscheiden. Wenn
sich eine Basis mit Wasser zu einem Hydrat verbindet, so ist
dies eine salzartige Verbindung, in welcher das Wasser die
Stelle einer Säure vertritt; allein durch diese Verbindung hat
die Basis weniger von ihren ursprünglichen Charakteren ver-
loren, als es durch die Vereinigung mit irgend einem anderen
elektronegativen Körper geschieht. Wenn sich der Aether mit
Säuren zu neutralen Verbindungen vereinigt, so behalten sehr
viele von diesen in dem Grade die Charaktere von Aether, dass
der Ungeübteste, welcher die Eigenschaften des Aethers kennen
gelernt hat, sie für Aetherarten erkennt; niemals aber würde
er Alkohol mit Aether verwechseln. Das Wasser würde also
in dem Aetherhydrat weit grössere Veränderungen in den
Eigenschaften des Aethers hervorbringen, als es z. B. mit
salpetriger Säure, Essigsäure, Ameisensäure u. A. der Fall ist,
welche flüchtige Aetherverbindungen bilden.“ (Berzelius,
a. a. O., S. 145.)

Wenn wir also hören, dass es Gerhardt als ein besonderes
Verdienst angerechnet wird, dass er die Präexistenz des Wassers
im Alkohol leugnet (s. Ladenburg, Entwicklungsgeschichte,
S. 191), so schrumpft dieses, wie mir scheint, merklich zusammen
wenn wir die Erwägungen Berzelius' kennen.

Aber die citirte Stelle hat noch einen weiteren Werth: sie
zeigt uns recht schön, wie der Chemiker schliessen soll, schliessen
muss. Es ist zuzugeben, dass das Lehrbuch Berzelius' seinen
sachlichen Inhalte nach überholt ist, aber die Ideen, welche es
ausspricht, sichern ihm einen ewigen, unvergänglichen Werth.
Sehr wahr und treffend sagt Kolbe: „Es kommt nicht darauf an
dass man Alles erklärt, sondern wie man interpretirt.“ (Kolbe

(Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe, S. 15.)

Den Process der Aetherbildung erklärt Berzelius auf folgende Weise: „Wird Schwefelsäure mit Alkohol vermischt, so bildet sich auf der einen Seite eine wasserhaltigere Schwefelsäure und auf der anderen Weinschwefelsäure. Kommt das Gemisch zum Sieden, so entsteht zuerst Aether durch den katalytischen Einfluss der Säure auf einen Antheil Alkohol. Nachdem dieser Aether übergegangen ist, erhöht sich die Temperatur des Gemisches zu einem neuen Siedepunkt, wobei die aus Aether und Schwefelsäure bestehende Weinschwefelsäure den Aether entweichen zu lassen anfängt, welcher bei dieser Temperatur der fortdauernden katalytischen Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, partiell in Weinöl und Wasser zerlegt wird, die zusammen mit dem Aether übergehen.“ (A. a. O. S. 176.)

Man hat die Annahme einer katalytischen Kraft oder, wie es Mitscherlich genannt hat, von Contactwirkungen vielfach als unwissenschaftlich abgewiesen. Solche Annahmen haben auch wohl etwas Bedenkliches. Aber Berzelius bezeichnet sie treffend als eine *vis occulta* (Lehrbuch, Bd. 1, S. 111); er ist sich also wohl bewusst, dass mit ihrer Annahme eine eigentliche Erklärung nicht gegeben ist; es wird so damit keine Täuschung bewirkt. Diese Frage dürfte überhaupt noch als eine offene bezeichnet werden; so hat erst in der jüngsten Zeit einer der bekanntesten Chemiker der Gegenwart, Berthelot, die Contactwirkungen fast in demselben Sinne erörtert wie Berzelius. (Berthelot: Die chemische Synthese. 1877. S. 83.)

Im Jahre 1846 macht Laurent darauf aufmerksam, dass man Alkohol und Aether, ebenso wie Kaliumoxyd und Kalihydrat vom Wasser ableiten könne. Er schrieb:

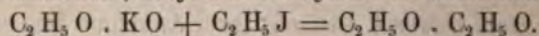
| | | | | |
|---------|----------|-----------|-------------|-------------|
| H H O | E t H O | E t E t O | K H O | K K O |
| Wasser. | Alkohol. | Aether. | Kalihydrat. | Kaliumoxyd. |

(Ladenburg: a. a. O., S. 217). Auf welche Voraussetzungen er sich dabei stützt, bin ich leider nicht im Stande anzugeben.

Im Jahre 1850 veröffentlichte Williamson eine Reihe der wichtigsten Untersuchungen, welche für die Erkenntniss der

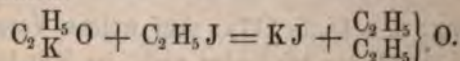
Natur der Alkohole von grösster Wichtigkeit geworden, welche überhaupt auf die Entwicklung der Wissenschaft von tief greifendem Erfolge gewesen sind.

Williamson ging wahrscheinlich von der Ansicht Liebig's aus, dass der Alkohol das Oxydhydrat des Aethyls ist. Er sagt: „Der ursprüngliche Zweck meiner Versuche war durch Substitution von Wasserstoff durch Kohlenwasserstoff aus bekannten Alkoholen neue Alkohole zu erhalten.“ Er liess zu diesem Zwecke Kaliumäthylat und Jodäthyl auf einander einwirken. Leider giebt Williamson seinen Ideengang nicht genau an; er war von Voraussetzungen ausgegangen, die durch seine Versuche nicht bestätigt wurden; er deutet seine Resultate nun in einem ganz anderen Sinne, ohne auf seinen früheren Standpunkt Bezug zu nehmen. Vermuthlich betrachtete er das Kaliumäthylat analog dem Alkohol zusammengesetzt: als Alkohol, worin das Hydratwasser durch Kaliumoxyd ersetzt ist: $C_2H_5O \cdot KO$; lässt man darauf Jodäthyl einwirken, so erwartete er, es würde sich das Jod mit dem Kalium verbinden und das Aethyl an die Stelle des Kaliums treten: es würde, wie Ladenburg es ausdrückt, äthylirter Aethylalkohol entstehen:

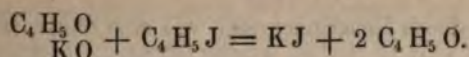


Mohr scheint den Ideengang Williamson's sich in anderer Weise gedeutet zu haben; denn er findet es unbegreiflich, wie Williamson mit Erstaunen wahrnehmen konnte, dass hier kein Alkohol gebildet wurde. (Mohr: Mechanische Theorie der chemischen Affinität, S. 179.) Aber Williamson schloss folgendermaassen: „Wenn Alkohol zweimal so viel Sauerstoff enthält als Aether, so sollte auch in dem erhaltenen Producte zweimal so viel Sauerstoff vorhanden sein, als im Aether.“

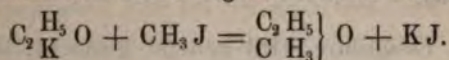
Williamson erhielt nun Aether und keinen Alkohol; er erklärt sich dies, indem er die Reaction durch folgende Gleichung ausdrückt:



Williamson prüft nun die Annahme, ob man den Process durch folgende Formel ausdrücken könnte:

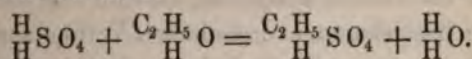


Er lässt zu diesem Zwecke Jodmethyl auf Kaliumalkoholat einwirken; er erhält die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{O} = \text{Aethylmethyläther}$; der Process lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

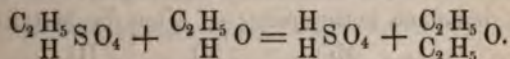


Er bemerkt dabei: „Es ist klar, dass, wenn der Alkohol Aether und Wasser bereits enthielte und der Kohlenwasserstoff in meinem ersten Versuch durch Ersetzung des Wasserstoffs ein zweites Atom Aether bildete, wie in dem zweiten Versuche, in welchem der Process derselbe ist, zwei Aether erhalten haben sollten, wohingegen wenn die Bildung des Aethers aus dem Alkohol durch Synthesis erfolgt, indem ein neues Aequivalent Kohlenwasserstoff zu dem in dem Alkohol bereits enthaltenen hinzutritt, wir den neuen intermediären Aether erhalten müssen, den ich bekommen habe.“ (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 77, S. 41.)

Die Aetherbildung erklärt Williamson auf folgende Weise. Beim Mischen des Alkohols mit Schwefelsäure bilden sich Wasser und Aetherschwefelsäure:



Die letztere zersetzt sich bei höherer Temperatur mit einem zweiten Molecül Alkohol in Aether und Schwefelsäure:



In einer etwas später veröffentlichten Abhandlung entwickelte Williamson weitere Methoden, um gemischte Aether zu erhalten; so bereitet er Amylätherschwefelsäure und behandelt diese Verbindung mit Alkohol im Sinne der Aetherbildung; er erhält den Aethyl-Amyläther und der Rückstand enthält nur noch Aetherschwefelsäure und keine Amylätherschwefelsäure. Er stellt nun folgende, theilweise neue Gesichtspunkte auf: Definire man eine Säure als eine Verbindung, welche Wasserstoff enthält, der durch Metalle oder Radicale ersetzt werden könne, so müsse man den Alkohol als eine Substanz betrachten, welche

hinsichtlich dieser Reactionen sich wie eine Säure verhalte. Der gewöhnliche Aether sei die Aethylverbindung oder das Aethylsalz des Alkohols, das Methyl-Aethylat eine Methylverbindung, gerade so wie das Kaliumäthylat die Kaliumverbindung oder das Kalisalz ist.

Für die Essigsäure wird geltend gemacht, dass hier im Radical Aethyl 1 At. Sauerstoff an die Stelle von 2 At. Wasserstoff getreten sei: $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}.$

„Die hier angewendete Methode“ — schliesst Williamson — „die rationelle Constitution der Körper durch Vergleichung mit Wasser festzustellen, scheint mir grosser Ausdehnung fähig zu sein; und ich stehe nicht an zu sagen, dass ihre Einführung durch Vereinfachung unserer Ansichten und durch Festhalten eines gemeinsamen Vergleichspunktes zur Beurtheilung chemischer Verbindungen nützen wird.“ (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 81, S. 87.)

Kopp erwähnt einer weiteren Abhandlung Williamson's, worin dieser die Ansicht ausspricht, dass für alle unorganischen und für die bestbekannten organischen Verbindungen die Beziehung auf eine einzige Verbindungsform, einen einzigen Typus, auf den des Wassers $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$ genüge; in einigen Fällen sei die Verdoppelung desselben nothwendig; so seien die Metalloxyde und die Hydrate derselben $\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{Me} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$ und $\begin{matrix} \text{M} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$ auf $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$ zu beziehen. Der Essigsäure entspreche eine wasserfreie Säure von der Zusammensetzung $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$, welche zu dem Essigsäurehydrat in derselben Beziehung stehe wie der Aether zum Alkohol. In der Salpetersäure ersieht Williamson ein Atom Wasserstoff des Wassers durch N O_2 ersetzt; er drückt die Constitution derselben durch $\begin{matrix} \text{N O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$, die ihrer Salze, z. B. des salpetersauren Kalis, durch $\begin{matrix} \text{N O}_2 \\ \text{K} \end{matrix} \bigg\} \text{O}$ aus.

Mehrbasische Säuren leitet Williamson von der vervielfachten Formel des Wassers ab; so bezieht er die Schwefelsäure auf die verdoppelte Formel des Wassers $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ und legt unter der Annahme, dass die schweflige Säure hier an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff getreten sei, derselben und ihren Salzen, z. B. dem sauren schwefelsauren und dem neutralen schwefelsauren Kali die Formeln $\left. \begin{smallmatrix} \text{S O}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$, $\left. \begin{smallmatrix} \text{S O}_2 \\ \text{K H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$, $\left. \begin{smallmatrix} \text{S O}_2 \\ \text{K}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ bei. Auch solche Verbindungen, welche keinen Sauerstoff oder ein ihm ähnliches Element enthalten, bezieht hier Williamson auf den Typus Wasser; so giebt er dem von Wurtz entdeckten Aethylamin die Formel $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right\} \text{H}_2$. (Kopp, Entwicklung der Chemie etc., S. 752.) Er betrachtet es also als Wasser, dessen Sauerstoff durch 2 At. Wasserstoff und dessen 2 At. Wasserstoff durch 1 At. N und 1 At. $\text{C}_2 \text{H}_5$ vertreten sind. Letztere Ansicht zeigt recht deutlich, welch ungemeine Elasticität solchen nur auf den äusseren Vorgang sich erstreckenden Deutungen inne wohnt.

Unabhängig von Williamson gerieth Chancel auf dasselbe Gebiet von Untersuchungen. Chancel hebt dabei hervor, dass seine Resultate die Ansicht Gerhardt's, wonach Aether und Alkohol durch Formeln von demselben Sauerstoffgehalt dargestellt werden müssen, bestätigten. Er liess bei gelinder Wärme äthylschwefelsaures Kali und Kaliumalkoholat auf einander einwirken; er erhielt gewöhnlichen Aether. Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit methylkohlensaurem oder methyloxalsaurem Kali erhält Chancel kohlsauren und oxalsauren Aethylmethyläther; hieraus schliesst er, dass man mit Gerhardt das Wasser, die Schwefelsäure, die Kohlensäure, Oxalsäure u. s. w. als zweibasische Verbindungen anzusehen habe. (Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt 1851, S. 132; Compt. rend. T. 31, p. 521—523.)

1848 und 1849 namentlich waren von Wurtz Untersuchungen über künstlich dargestellte organische Basen veröffentlicht

worden, die in doppelter Hinsicht unser Interesse erregen; einerseits wurden durch dieselben die von Berzelius und Liebig geäußerten Ansichten über die Constitution der organischen Basen zur Gewissheit erhoben, andererseits waren sie für die Entwicklung der typischen Auffassung von grösster Bedeutung.

Auf Untersuchungen, welche Liebig um 1830 und später veröffentlicht hatte, suchte Berzelius bereits 1837 die Ansicht zu begründen, dass die Basen Verbindungen von Ammoniak mit organischen Körpern seien. Später, nachdem der Begriff der Paarung eingeführt worden war, definierte Berzelius die Basen als aus Ammoniak bestehend, gepaart mit zusammengesetzten Körpern organischer Natur. Von diesen Paarlingen seien allerdings nur wenige im freien Zustande bekannt geworden; aber ihre empirische Zusammensetzung erfahre man leicht, wenn man von den einfachen Grundstoffen, welche ein Atom der Basis zusammensetzen, 1 Aeq. Ammoniak abziehe, was dann übrig bleibe, drücke die empirische Zusammensetzung des Paarlings aus. Diese sei nun von sehr mannigfacher Art. In einigen sei der Paarling ein Kohlenwasserstoff, vielleicht ein zusammengesetztes Radical, in andern enthalte er Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff; die Mehrzahl aber bestehe aus einem organischen Oxyde, welches entweder Kohlenstoff, Wasserstoff allein oder auch noch Stickstoff enthalte. Es sei nun unmöglich zu bestimmen, in welcher Form dieser Stickstoff sich in diesen Oxyden befinde; lege man aber bei Bildung eines Urtheils hierüber die Analogie von den sogenannten Platinbasen zu Grunde, worin das Ammoniak mit einer Verbindung gepaart sei, welche deutlich Amid enthalte (Reiset's Platinamid-Ammoniumoxyd, $\text{NH}_2\text{Pt} + \text{NH}_4\text{O}$, Lehrbuch, V. Aufl., Bd. 2, S. 483), so erscheine es wahrscheinlich, dass die Pflanzenbasen, welche in ihrem Paarling 1 Aeq. Stickstoff enthalten, dieser darin eine Amidverbindung bilde. (Berzelius: Lehrbuch, Bd. 5, S. 15 u. 16.)

Letztere Ansicht nun, sowie die, dass die organischen Basen mit Ammoniak gepaarte Verbindungen seien, hat Wurtz zur Deutung der von ihm dargestellten Basen verwendet. Ich behaupte damit, wohlverstanden, nicht, dass sie Wurtz direct Berzelius

entlehnt habe, nein, solche Auffassungen sind wohl Herrn Wurtz so zu sagen traditionell zugekommen und erst später hat man ihm das Verdienst allein zugeschrieben. Denn hätte Wurtz direct aus Berzelius' Werken geschöpft, so wäre er in seiner Beurtheilung bezüglich der Bedeutung dieses Mannes der Wahrheit näher gekommen.

So erhielt Wurtz durch Behandlung des cyansauren Methyläthers mittelst Kali das „Methylamid“ und auf dieselbe Weise aus dem cyansauren Aethyloxyd das „Aethylamid“. Die Constitution der beiden Verbindungen wird nun in folgender Art gedeutet. Das Methylamid, $C_2 H_5 N$, und das Aethylamid, $C_4 H_7 N$, bestehen aus 1 Aeq. Methylen, $C_2 H_2$, oder Aetheren, $C_4 H_4$, welche sich mit einem Aequivalent Ammoniak, NH_3 , gepaart haben. Oder: beide Körper sind Ammoniak, worin ein Aequivalent Wasserstoff durch Methyl, $C_2 H_3$, und Aethyl, $C_4 H_5$, vertreten sind. Oder auch — und das ist nun eine von Liebig geltend gemachte Auffassung — beide Körper sind Aetherarten: Methyläther, $C_2 H_3 O$, und Aethyläther, $C_4 H_5 O$, worin der Sauerstoff durch Amid, NH_2 , vertreten ist. (Centralbl. 1849, S. 264; Compt. rend. T. 38, p. 223—227.)

In einer späteren Abhandlung betont Wurtz vorzüglich die erstere Auffassung; er hat unterdessen noch zwei weitere Basen, das Butylamin und Amylamin entdeckt und stellt folgende Reihe und Namen auf:

| | | | |
|---------------|-----------------------|--------------|-----------------------|
| Ammoniak . . | NH_3 | Anilin . . | $NH_3, C_{12} H_4$ |
| Methyliak . . | $NH_3, C_2 H_2$ | Picolin . . | $NH_3, C_{12} H_4$ |
| Aethyliak . . | $NH_3, C_2 H_4$ | Toluidin . . | $NH_3, C_{14} H_6$ |
| Butyriak . . | $NH_3, C_3 H_8$ | Coniin . . | $NH_3, C_{16} H_{12}$ |
| Amyliak . . | $NH_3, C_{10} H_{10}$ | Cumidin . . | $NH_3, C_{18} H_{10}$ |
| Nicotin . . | $NH_3, C_{10} H_4$ | Leucolin . . | $NH_3, C_{18} H_4$ |

Die Redaction des Centralblattes, dem vorstehende Datennommen sind, macht — es war allerdings im Jahre 1849 — folgende Bemerkung: „Es ist hier wohl der Ort, sich zu erinnern, seit wie langer Zeit Berzelius schon die Alkaloide als gepaarte Ammoniakverbindungen betrachtet hat; die Formeln, welche

derselbe den ihm bekannten Alkaloiden in seinem Lehrbuche gegeben hat, weichen nicht von den obigen ab" (a. a. O. S. 717).

Viel früher als Wurtz, schon vom Jahre 1843 ab, hatte A. W. Hofmann die organischen Basen, namentlich die im Steinkohlentheeröle enthaltenen, zum Gegenstand seiner Studien gemacht.

Er beschäftigte sich zuerst mit dem Anilin, einem Stoffe, den Unverdorben bei der trocknen Destillation des Indigos mit Kalilauge 1826 entdeckt und Krystallin genannt hatte; er findet ihn identisch mit dem Kyanol Runge's, und dem Benzidam Zinin's. Seine Analyse führte ihn zu der Formel $C_{12}H_{14}N_2$, die später zu $C_{12}H_7N$ angenommen wird; erstere Formel führe zu der Hypothese, dass es als Phenamid $= C_{12}H_{10}, N_2H_4$ anzusehen sei, obgleich es aus der Carbonsäure durch Ammoniak nicht hätte dargestellt werden können.

Der zweite Körper, den Hofmann erhielt, war Leukolin; von Runge 1834 im Steinkohlentheer entdeckt, war es von Gerhardt bei Destillation von Chinin, Strychnin mit Kalihydrat erhalten worden; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{13}H_{16}N_2$ ausgedrückt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 47, S. 76—87; Centralbl. 1843, S. 737.)

Aus seinen Untersuchungen über die Chlorderivate des Anilins geht Hofmann hervor, dass Chlor, indem es den Wasserstoff ersetze, seinen ursprünglichen elektronegativen Charakter mit hineinnehme und dass dieser Charakter sich der Verbindung selbst in dem Verhältniss mehr ausdrücke, als sich die Anzahl der durch Chlor oder Brom vertretenen Wasserstoffäquivalente vermehre. In dem Tribromanilin hätten sich die elektronegativen Eigenschaften der eingetretenen Bromäquivalente mit dem elektropositiven Charakter, welcher dem ursprünglichen Systeme angehörte, ins Gleichgewicht gesetzt. Es wäre denkbar, dass durch weitere Zufuhr von Chlor ein Körper von sauren Eigenschaften gebildet würde. In der anorganischen Chemie zeigten die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff ein ähnliches Verhalten. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 53; Centralblatt 1845, S. 300.)

Aus dem Tolubalsam hatte Deville das Toluol dargestellt; dieses wurde durch Salpetersäure in Nitrotoluol übergeführt und daraus erhielt Hofmann durch Behandlung mit Schwefelammonium, einer von Zinin zuerst angegebenen Reaction, eine neue Basis, das Toluidin, $C_{14}H_9N$. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 54.) Durch analoge Reactionen stellte Cahours das Xylidin und Cumidin dar.

In den bis jetzt veröffentlichten Abhandlungen giebt Hofmann nur einen getreuen Bericht und ist sehr zurückhaltend mit Aeusserungen bezüglich der Constitution der erhaltenen Verbindungen. Erst 1850 fasst er diesen Gegenstand unter allgemeineren Gesichtspunkten auf; er macht darauf aufmerksam, dass Liebig schon 1839 die Ansicht ausgesprochen habe, man müsste durch Eintritt von Amid, NH_2 , für Sauerstoff im Aethyloxyd und Methyloxyd Verbindungen erhalten, welche ihrer Natur nach sich dem Ammoniak an die Seite stellten. Für eine erweiterte Theorie der Alkaloide handle es sich dann um die Auffindung der Gruppen von Atomen, welche in gleicher Weise 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff im Ammoniak vertreten, ohne den ursprünglichen basischen Charakter des Ammoniaks in den Abkömmlingen zu vernichten. Die Ammoniaktheorie Berzelius' und die Amidtheorie Liebig's erschienen aber beide in dem einen Punkte mangelhaft, dass sie unter einem einzigen Gesichtspunkte die Glieder einer so ausgedehnten Gruppe zusammenzufassen strebten. Wenn man bedenke, aus wie mannigfaltigen Quellen diese Körper stammten, wie grosse Abweichungen sie in ihren physikalischen und selbst in ihren chemischen Eigenschaften darböten, so könne man nicht umhin, in ihrer Constitution eine ähnliche Verschiedenheit gelten zu lassen, wie bei den organischen Säuren, deren Gesammtheit Niemand in einer gemeinschaftlichen Theorie vereinigen wollen. Nach einer sorgfältigen Vergleichung der Alkaloide der Chinarinde oder der Basen des Harns mit dem Anilin und Nicotin dürften nur wenige Chemiker geneigt sein, in diesen verschiedenen Gattungen von Basen eine ähnliche Anordnung der Elemente anzunehmen. In der Constitution der nicht flüchtigen Basen insbesondere

dürften sich sehr wechselnde Verhältnisse herausstellen und es sei nicht unwahrscheinlich, dass hier selbst gepaarte Ammoniakke im Sinne der Berzelius'schen Auffassung auftreten möchten.

Für die bis jetzt dargestellten künstlichen Alkaloide stellt nun Hofmann drei Reihen auf, welche analog dem Ammoniak zusammengesetzt sind:



Ammoniak. 1. Amidbasen. 2. Imidbasen. 3. Nitrilbasen.

Zu der ersten Gruppe gehörten Anilin, $\text{HH}(\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{N}$, Methylamin, $\text{HH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$, Aethylamin, $\text{HH}(\text{C}_4\text{H}_5)\text{N}$ u. s. w.

Als der zweiten Gruppe angehörig entdeckt Hofmann das Aethylanilin, $\text{H}(\text{C}_{12}\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_5)\text{N}$, das Methylanilin, $\text{H}(\text{C}_{12}\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$; die dritte Gruppe wird vertreten durch das Diäthylanilin, $(\text{C}_4\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{N}$, das Methyläthylanilin, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{N}$.

Ein Jahr später, 1851, lernt Hofmann eine vierte Gruppe von Basen kennen, welche von den Ammoniumsalzen und dem Ammoniumoxydhydrat sich ableiten lassen; so das Tetraäthylammoniumjodid, $(\text{C}_4\text{H}_5)_4\text{N}$. Dieses lieferte, mit Kalilauge oder frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, Hofmann das Tetraäthylammoniumoxydhydrat, $(\text{C}_4\text{H}_5)_4\text{NO}$, HO . Damit war aber die höchste Stufe der äthylirten Reihe erreicht. (Chem. Centralblatt 1851; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 78 u. 79.)

Erst jetzt betrachtet auch Wurtz diese Verbindungen im Sinne der Liebig-Hofmann'schen Theorie. (Centralbl. 1851, S. 190; Annal. de Chim. et de Phys., 3. Sér., T. 30, p. 443—507.)

¹⁾ Dieser einleitende Theil ist Kolbe's Lehrbuch etc. entnommen; s. d. S. 32. Das Uebrige stützt sich auf Kenntniss der angeführten Originalabhandlungen.

VIII.

Darstellung der Typentheorie Gerhardt's.

In dem vorigen Abschnitt habe ich, der Hauptsache nach, die Thatsachen zusammengestellt, welche die Aufstellung des typischen Systems ermöglichten. Es geht daraus hervor, dass der „Typus“ Wasser bereits von Berzelius erkannt und zur Darlegung der Constitution benutzt worden war; ebenso erkannte den Typus Ammoniak Berzelius und etwas später Liebig; die Arbeiten von Hofmann und auch die von Wurtz begründeten denselben experimentell. Es bedarf wohl keiner weiteren Ausführung, dass bei diesen Forschern, namentlich bei Berzelius und Liebig, der „Typus“ — den Namen hat erst Gerhardt erfunden — nur eine Art der Vorstellung neben anderen gleichberechtigten war, um die Constitution der Verbindungen zu erkennen; dieselbe zu der allein berechtigten zu erheben, war das Verdienst oder vielmehr Nichtverdienst Gerhardt's. Er fügte aber noch zwei weitere Typen hinzu, nämlich den Typus Wasserstoff $\left. \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\}$ und den des Chlorwasserstoffs $\left. \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\}$. Ob man es bezüglich des ersteren mit einem originalen Gedanken Gerhardt's oder Laurent's zu thun hat, ist mindestens zweifelhaft. Mit gutem Rechte, scheint es, könnte man die Aufstellung des ersteren auf Avogadro zurückführen. Avogadro

156 Darstellung der Typentheorie Gerhardt's.

hatte bereits im Jahre 1811 den Gedanken ausgesprochen, dass die letzten Theilchen der elementaren Körper, namentlich der im Gaszustande existirenden, nicht aus je einem Elementarmolecül — d. i. aus Atomen — bestehen, sondern aus einer gewissen Anzahl unter sich durch Anziehung zusammengehaltener Elementarmolecüle. Wenn insbesondere zwei Gase nach gleichen Volumen und ohne Volumenverminderung sich zu einer gasförmigen Verbindung vereinigen, so bestehe das Molecül der letzteren aus $\frac{1}{2}$ Molecül des einen und $\frac{1}{2}$ Molecül des anderen Bestandtheiles. Aber diese Ideen gingen in dem Maasse eindrucklos vorüber, dass wenige Jahre später Ampère eine ähnliche Betrachtungsweise entwickelte, ohne Kenntniss von der Avogadro's zu haben. Doch vermochte auch der angesehene Name Ampère's diesen Speculationen eine grössere Tragweite nicht zu sichern. Erst 1827 erinnerte Dumas wieder daran, Gaudin 1832 und Persoz 1835. In welcher Weise aber Gerhardt durch diese Vorgänger beeinflusst wurde, ist mir nicht gelungen zu ermitteln; Kopp scheint geneigt zu sein einen unmittelbaren Einfluss nicht anzunehmen. (Kopp: Die Entwicklung der Chemie etc., S. 351, 354, 424, 633 u. 834.)

Wie dem auch sei, eine Betrachtungsweise der Art ist zu verschiedenen Zeiten erörtert worden und den Namen eines „Reformators“ hat Gerhardt auch in diesem Punkte nicht zu beanspruchen. Der Typus Chlorwasserstoff aber ist ein von dem Typus Wasserstoff abgeleiteter, steht zu diesem in demselben Verhältniss, wie der Typus Wasser zu dem Typus Schwefelwasserstoff; er hat folglich im Sinne des Systems nicht diesen Rang, den ihm Gerhardt ertheilt.

Gerhardt stellt also 4 Typen auf: den Typus Wasser,

$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\} \text{O, den Typus Chlorwasserstoff, } \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}} \right\} \text{, den Typus Ammoniak,}$

$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}} \right\} \text{N, den Typus Wasserstoff, } \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\}.$

„Der Typus, erklärt Gerhardt, ist die Einheit zur Vertheilung aller Körper, welche ähnlicher Zersetzung fähig sind,

wie er, oder aus ähnlichen Zersetzungen hervorgehen.“ „Um einen Körper vom Typus Wasser abzuleiten, muss man wenigstens eine Reaction kennen, wobei sich derselbe durch doppelte Zersetzung umwandelt oder wobei er durch doppelte Zersetzung entsteht. Man findet so, welche die Radicale dieser Körper seien, die sich zu diesen Austauschen für das Radical Wasserstoff und Sauerstoff bestimmen lassen.“ (Gerhardt: Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 4, S. 626.)

In dieser Bescheidenheit der Ansprüche, welche das typische System an das Wissen und Können der Experimentatoren stellt, liegt wohl zum guten Theil der Grund seiner raschen Verbreitung: eine einzige Reaction und die Stelle, die eine Verbindung im Systeme einnimmt, ist ausgemittelt, die Wissenschaft ist um eine wohlstudirte Verbindung reicher.

Jeder Typus zerfällt in Unter- oder abgeleitete Typen; so umfasst der Typus Wasser die abgeleiteten Typen Schwefelwasserstoff, $\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ S, Tellurwasserstoff, $\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ Te u. s. w.; der Typus

Chlorwasserstoff die Typen Bromwasserstoff $\begin{smallmatrix} H \\ Br \end{smallmatrix}$, Jodwasserstoff, $\begin{smallmatrix} H \\ J \end{smallmatrix}$ u. s. w.

Erst innerhalb der abgeleiteten Typen wird bis zu einem gewissen Grade die chemische Natur der Verbindungen berücksichtigt. So wird der Typus Wasser, „die Oxyde“, in folgende Gruppen getheilt: 1) Positive Oxyde oder Basen: Basen, Alkohole, Aether; 2) negative Oxyde oder Säuren; 3) indifferenten Oxyde: Sauerstoffsalze, zusammengesetzte Aether, Glyceride. Innerhalb dieser Gruppen wieder wird die Unterscheidung primär, secundär, tertiär gemacht. So ist z. B. eine Basis primär, wenn in dem Typus nur ein Atom Wasserstoff durch Metall oder Radical vertreten ist, secundär, wenn beide Atome vertreten sind. Tertiäre Verbindungen treten selbstverständlich nur beim Typus Ammoniak auf. Dieses Schema wiederholt sich im Wesentlichen bei allen vier Typen.

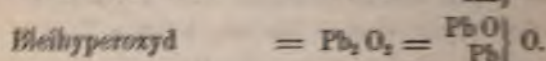
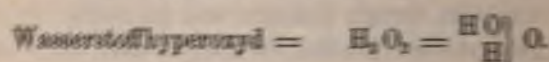
Es würde allzusehr ermüden, wenn wir die ganze Fläche dieser Wassertheorie durchwandern wollten; um ihre Seichtigkeit

158 Darstellung der Typentheorie (Gerhardt's).

heit und theilweise bedenkliche Willkür näher zu charakterisiren, mögen folgende Definitionen genügen.

Basen. Diese Körper stellen Wasser dar, dessen Wasserstoff durch ein einfaches oder zusammengesetztes metallisches Radical ersetzt ist. Wenn sich diese Vertretung auf den gesamten Wasserstoff des Typus erstreckt, so heißen die Basen wasserfreie (secundäre); man nennt sie Hydrate (primäre), wenn nur ein Theil vom Wasserstoff vertreten ist (A. u. O. S. 654).

Hyperoxyde. Hier giebt es zwei Ausdrucksweisen. Man kann sie als Wasser betrachten, dessen einer Atom Wasserstoff durch die Radicale H O , Mn O , Pb O ersetzt wäre:



„Nach dieser Schreibweise wäre das Manganhyperoxyd mangansaures Manganosum, und es ist bekannt, dass man durch Glühen von Manganhyperoxyd mit Kalihydrat bei Luftabschluss mangansaures Kali erhält. Eine andere Art, die Peroxyde mit dem Typus Wasser in Verbindung zu bringen, besteht darin, dabei dasselbe metallische Radical wie bei den Protoxyden anzunehmen, aber mit einem anderen Radical, Sauerstoff, den man Hyperoxygen, $\text{O}_2 = \text{Ox}$, nennen könnte, äquivalent H_2 ; man würde so auf den Sauerstoff das oben entwickelte Princip anwenden, dass ein und dasselbe Element mehrere Radicale oder Aequivalente haben kann, wovon jedem besondere Eigenschaften entsprechen.“ (A. u. O. S. 655.)

Was das angeführte Princip anbelangt, so besteht es darin, dass Gerhardt wie Laurent die ganze Atomtheorie, die beste, durchdachte Theorie, welche die Wissenschaft besitzt, in blauen Dunst verwandelt.

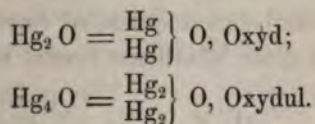
Das „Princip“ drückt Gerhardt folgendermaassen aus:

„Wenn ein Element zwei oder mehrere der doppelten Zerung fähige Oxyde bildet und man betrachtet das Element,

Darstellung der Typentheorie Gerhardt's. 159

welches mit dem Sauerstoff verbunden ist, als Radical, so kommt es stets vor, dass entweder dasselbe Zeichen mehrere Aequivalente in Wasserstoff oder dieselben, mit verschiedenen Charakteren versehenen Zeichen dasselbe Aequivalent in Wasserstoff darbieten. Man sagt, dass ein ähnliches Metall mehrere Aequivalente habe; aber jedem Aequivalent entsprechen besondere Eigenschaften.

So giebt es zwei der doppelten Zersetzung fähige Quecksilberoxyde:



„Will man das Quecksilberoxyd in Wasser umwandeln, so muss man jedes Atomgewicht Hg oder 100 Quecksilber durch H ersetzen; soll das Quecksilberoxydul in Wasser verwandelt werden, so muss man jedes Atomgewicht Hg_2 oder 200 Quecksilber durch H ersetzen. Es giebt daher verschiedene Mengen Quecksilber, zwei verschiedene Quecksilberradiale, welche dieselbe Quantität Wasserstoff zu ersetzen vermögen, um ein wie der Typus Wasser der doppelten Zersetzung fähiges Oxyd zu bilden. Jedem dieser Radiale entspricht eine Chlor- und Bromverbindung, ein schwefelsaures, salpetersaures Salz u. s. w. Man kann das eine dieser Radiale Hg Mercuricum nennen, um anzuzeigen, dass es im Oxyd und den Oxydsalzen enthalten ist; das andere Hg_2 Mercurorum, weil es im Oxydul und den Oxydulsalzen enthalten ist.“ (A. a. O. S. 641.)

Das nichtige, unwissenschaftliche dieser Vorstellungen hat Kolbe treffend nachgewiesen; ich werde seine Kritik später nachbringen, und wende mich jetzt wieder zu den Definitionen.

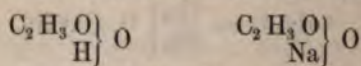
Aldehyde. „Sie stellen Wasser dar, worin ein Atom Wasserstoff durch ein positives Radical ersetzt ist, welches sie unter Bindung eines Atoms ihres Sauerstoffs in Säuren umwandelt.“ (A. a. O. S. 669.) Dass das Radical Wasserstoff im Wasser seinen Sauerstoff nicht binden und keine Säure bilden kann, stört die Beziehung nicht!

160 Darstellung der Typentheorie Gerhardt's.

Zu den indifferenten Oxyden rechnet Gerhardt auch die Sauerstoffsalze. „Wenn der Wasserstoff eines oder mehrerer Wasseratome zugleich durch das Radical einer Metallbase und das einer Säure ersetzt ist, so hat man ein Sauerstoffsalz.“ (A. a. O. S. 711.)

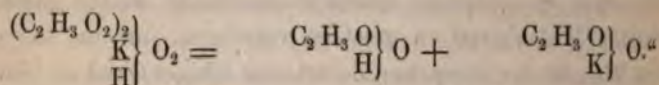
Die Salze unterscheidet Gerhardt nach altem Gebrauche als neutrale, saure und basische.

„Mit dem entsprechenden Säurehydrat verglichen stellt ein Neutralsalz dieses Säurehydrat dar, worin der basische Wasserstoff vollständig durch sein Aequivalent eines positiven Radicals, d. h. des Radicals einer Metallbase ersetzt ist, z. B.:



Essigsäure. Neutrales essigsaures Natron.

„Ein saures Salz ist das Neutralsalz plus der entsprechenden Säure, oder, was auf dasselbe herauskommt, es ist die Säure, deren basischer Wasserstoff nur theilweise durch das positive Radical ersetzt ist:

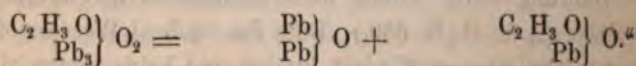


Zweifach essigsaures Kali.

Essigsäure. Neutrales essigsaures Kali.

Was nun die erste Definition anbelangt, so ist sie die von Berzelius gegebene. Das ist auffallend. Wie kommt der veraltete, dogmatische Berzelius zu der Ehre, auf einmal wieder modern zu sein? Stimmt etwa seine Definition mit der des typischen Systems überein? Nein; wir müssen sogar sagen, dass sie systemwidrig ist. Wie kommt er nun da herein? Wir finden das Räthsel gelöst, wenn wir die nächste Definition in das Auge fassen:

„Ein basisches Salz ist das Neutralsalz plus der entsprechenden Base. Z. B.:



Basisch essigsaures Blei.

Bleioxyd.

Neutrales essigsaures Blei
(a. a. O. S. 715).

Darstellung der Typentheorie Gerhardt's. 161

Die basischen Salze kann nämlich das typische System nicht definiren: sie sind systemwidrig. Damit nun dieser Mangel nicht allzu sehr in die Augen springe, hat es Gerhardt für dienlich gehalten, die Berzelius'sche Definition nicht bloß bei den basischen Salzen, sondern auch bei den sauren in Anwendung zu bringen.

„Die Wissenschaft nach scholastischer Methode“, sagt Sachs, ist ein Spiel mit abstracten Begriffen; der beste Spieler der, welcher dieselben so unter einander zu verbinden weiss, dass die vorhandenen Widersprüche geschickt verdeckt werden.“ Das Verfahren Gerhardt's berechtigt uns erweiternd beizufügen: Die Wissenschaft nach scholastischer Methode scheut auch das Spiel mit doppelten Karten nicht.

Die Chloride, d. h. die Verbindungen, welche sich vom Typus Chlorwasserstoff ableiten, trennt Gerhardt in positive und negative. Die positiven Chloride umfassen die basischen Chloride, die Alkoholchloride u. s. w. Zu den einatomigen basischen Chloriden rechnet er:

Chlorkalium Cl K
 Chlorsilber Cl Ag
 Chlorplatinosum oder Platinchlorür Cl Pt

zu den zweiatomigen basischen:

Chlorplatinicum oder Platinchlorid $\text{Cl}_2 \text{Pt} = \text{Cl}_2 \left. \begin{array}{l} \text{pt} \\ \text{pt} \end{array} \right\}$

zu den dreiatomigen:

Chloraluminium $\text{Cl}_3 \text{Al}_2 = \text{Cl}_3 \left. \begin{array}{l} \text{al} \\ \text{al} \\ \text{al} \end{array} \right\}$
 Chlorgold . . $\text{Cl}_3 \text{Au} = \text{Cl}_3 \left. \begin{array}{l} \text{au} \\ \text{au} \\ \text{au} \end{array} \right\}$

Dass bei einem solchen „basischen“ Chlorid alle Eigenschaften einer Basis fehlen, hat Gerhardt nicht überlegt; die Theilung eines Atoms in zwei und drei Atomchen geschieht in Anwendung des entwickelten „Princips.“

Der Typus Ammoniak bietet keine besonderen Unzukömmlichkeiten; dagegen müssen wir einige Definitionen des Typus

162 Darstellung der Typentheorie Gerhardt's.

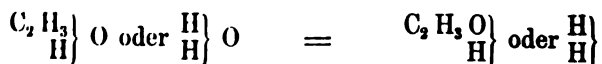
Wasserstoff hervorheben. Er umfasst die positiven Metalle und negativen Metalle gemäss der Erklärung: Die Metalle sind Abkömmlinge des Typus Wasserstoff, entstanden durch Substitution eines Radicals für den Wasserstoff; sie sind primär oder secundär, je nachdem sich die Substitution auf ein oder zwei Atome des Typus erstreckt. Als primäre Basenhydrüre der anorganischen Chemie werden aufgeführt:

Das Kupfer-(Cuprosum-)Hydrür, $H\text{Cu}_2$, abstammend von $H\text{H}$, das Antimonhydrür, $H_2\text{Sb}$, abstammend von $H_2\text{H}$, u. s. w.

Die secundären Basenhydrüre bilden die eigentlichen Metalle Kalium, KK , abstammend von HH , Antimon, SbSb , abstammend von $H_2\text{H}_2$. (A. a. O. S. 817.)

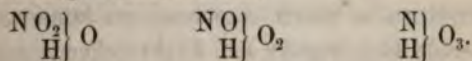
Das Element also, der unzerlegbare Stoff wird durch das „System“ zu einem secundären Derivat degradirt, während die Verbindung desselben Elementes zum primären erhoben wird. Es ist schwer zu begreifen, wie ein geistreicher Mann einen solchen Unsinn — ich finde kein anderes Wort — niederschreiben, schwerer aber noch, wie er bei einem grossen Theil der wissenschaftlichen Welt Anklang finden konnte. Wie bei Dumas und Laurent, so sind auch bei Gerhardt die Begriffe Element, Atom, Verbindung u. s. w. haltlose, widerspruchsvolle. Die Chemie ist durch diese Männer in ihrem Fundamente erschüttert worden; in dieser Richtung hat sie aufgehört eine exacte Wissenschaft zu sein, sie ist ausgeartet in eine wüste, leere Speculation.

Zu den negativen Metallen und zwar zu den primären Derivaten zählt Gerhardt die Säurehydrüre, die er als Aldehyde auch vom Typus Wasser ableitet. Es ist das eine Art Escamotage; schreibt man den Sauerstoff des Aldehyds ausserhalb der Klammer, so hat man den Typus Wasser; schlägt man ihn zu dem Radical Kohlenwasserstoff, so hat man den Typus Wasserstoff z. B.:



Essigsäurealdehyd vom Typus Wasser. Essigsäurealdehyd vom Typus Wasserstoff.

Freilich hat Gerhardt dies Verfahren nach seiner Art begründet: er stützt sich dabei auf die schon früher erwähnte Annahme, dass jede Formel eine rationelle sei, wenn sie einer Reaction entspreche; da nun die Aldehyde sehr leicht unter Bindung von Sauerstoff in Säuren übergehen, so setzt er in beiden Verbindungen, Aldehyden und Säuren, dieselben Radicale voraus. Man könnte das gelten lassen. Aber wie gefährlich solche Vorstellungen im Grunde sind, ergibt sich aus Folgendem: „Die Salpetersäure“, sagt Gerhardt, „kann durch folgende drei Formeln ausgedrückt werden:



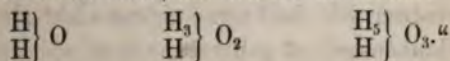
„In diesen drei Formeln haben die Radicale N O_2 , N O und N verschiedene Aequivalente:

N O_2 (Nitryl) ist das Aequivalent von H ,

N O (Azotyl) ist das Aequivalent von H_3 ,

N (Nitricum) ist das Aequivalent von H_5 ,

da man diese drei Radicale durch verschiedene Quantitäten Wasserstoff ersetzen muss, um Wasser zu bilden:



(A. a. O. S. 639.)

Ist das noch eine Theorie? Ich halte es für ein verwerfliches Spiel mit Formeln und Begriffen. Man sieht also, dass solche Annahmen, die man im eingeschränkten Sinne gelten lassen könnte, bei nur einiger Ausdehnung ihre Gültigkeit verlieren und zur Basis haltloser Speculationen werden.

Zu den secundären Derivaten der negativen Metalle zählt Gerhardt „alle einfachen unter dem Namen Metalloide bekannten Körper: Phosphor, Schwefel, Chlor.“ (A. a. O. S. 816 und 830.)

Der Fehler ist derselbe, wie oben. Nur haben wir noch in den Säuremetallen Metalle, die keine Metalle, sondern vielmehr Metalloide sind.

Damit wollen wir die Blumenlese Gerhardt'scher Definitionen beenden. Ich habe aber noch darzulegen, welche Beur-

theilung Gerhardt's Aufstellungen erfahren haben. Die Typentheorie haben, soweit mir bekannt ist, Kolbe, Mohr, Blomstrand und Wittstein kritisirt. Die Kritik Blomstrand's gipfelt in dem Satze: „Die Gerhardt'sche Theorie ist nur eine besondere Entwicklungsphase der Atomtheorie von Berzelius, der elektrochemischen Anschauungsweise entkleidet und äusserlich in neue fremdartige Formen gebracht.“ (Die Chemie der Jetztzeit von C. Blomstrand, S. 85.)

Ich halte dieses Urtheil für zu milde; es liegen in der typischen Auffassung doch Fehler von zu schwerem Caliber, um sich mit derselben so rasch versöhnen zu können. Und dann hat doch gerade Gerhardt den Elektrochemismus wieder betont und unterscheidet sich dadurch sehr vorthellhaft von Dumas und Laurent, die von der Natur der Elemente gar nichts mehr wissen wollten.

Die Kritik Wittstein's*) bildet gewissermaassen das Gegenstück von der Blomstrand's; ich halte jene aus dem Grunde für verfehlt, weil hier der dogmatischen Auffassung des Typikers die dogmatische des Dualisten gegenübertritt. Wer eine andere Richtung kritisiren will, darf seine eigene nicht als einen unangreifbaren Glaubensartikel geltend machen.

Dagegen müssen wir bei den trefflichen Kritiken Kolbe's und Mohr's länger verweilen; ich erlaube mir die meiner Ansicht nach wichtigsten Einwürfe hervorzuheben.

„Bei Aufstellung einer neuen Hypothese“, sagt Kolbe, „ist vor Allem nachzuweisen, einmal, dass die Thatsachen, worauf sich eine solche stützt, mit den bis dahin herrschenden Ansichten entweder überhaupt nicht oder minder gut zu vereinigen sind und zweitens, dass die neue Hypothese auch in allen ihren Consequenzen sich bewährt. Das erstere ist weder von Williamson noch von Gerhardt geschehen und ich halte es daher für nothwendig, hier nachzuweisen, dass die Erklärung der von jenen gemachten Entdeckungen durch die bisherige Radicaltheorie in keiner Weise Schwierigkeit verursacht.“

*) Wittstein, Widerlegung der chemischen Typenlehre, 1862.

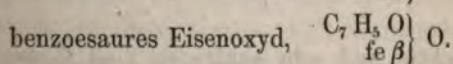
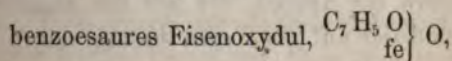
Darstellung der Typentheorie Gerhardt's. 165

Kolbe zeigt nun, wie die Aetherbildung im Sinne der radicaltheorie zu deuten ist. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 90, 52.) Ich glaube es mir versagen zu müssen, hierauf näher einzugehen, da Kolbe damals noch die Gmelin'sche Formulirung beibehalten hatte; unterdessen ist er bekanntlich zu der ursprünglichen Volumtheorie Berzelius' zurückgekehrt; und manches von jenem Standpunkte aus Gesagte wird er wohl selbst nicht mehr in seinem ganzen Umfange aufrecht erhalten.

Die philosophische Behandlung der Chemie, wie Gerhardt es nennt, findet Kolbe unwissenschaftlich. „Denn es gehört wenig Erfahrung dazu, um zu begreifen, dass die Natur sich nicht darauf beschränkt, nur Variationen auf die vier Thema: Wasser, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Ammoniak zu machen. Ich nenne jene Philosophie besonders aber aus dem Grunde unwissenschaftlich, weil sie sich nur in einem kleinen Kreise von Thatsachen bewegt und Alles, was ausserhalb desselben liegt, kurz abfertigt oder ignorirt.“

Die Hypothese Gerhardt's, dass viele Metalle, wie Eisen, Aluminium, Chrom, verschiedene Aequivalente — Aequivalente sind im Sinne Gerhardt's Atome und man kann hier durchaus nicht geltend machen, dass dieser Annahme die Idee der Valenz zu Grunde liege — haben, verurtheilt Kolbe ganz entschieden:

„Das Eisenchlorür, $\text{fe cl} (\text{Fe} = 2 \text{fe})$ besitzt nach Gerhardt keine andere Zusammensetzung als das Eisenchlorid. Der einzige Unterschied liegt darin, dass letzteres ein anderes Eisen, also ein anderes Metall, $\text{fe } \beta$, dessen Aequivalent $\frac{2}{3}$ so gross ist wie das im Chlorür enthaltene Metall. Die Gleichheit in der Zusammensetzung des benzoesauren Eisenoxyduls und Oxyds ist auf diese Weise wieder hergestellt:



„Diese Argumentation wirft ein klares Licht auf den wissenschaftlichen Standpunkt, welchen Gerhardt einnimmt. Ein

166 Darstellung der Typentheorie Gerhardt's.

gründlicher Naturforscher, dem die Wahrheit am Herzen liegt, würde, an einer solchen Klippe angelangt, umgekehrt sein und seine Hypothese über Bord geworfen haben; Gerhardt schreckt nicht davor zurück, seiner Hypothese zu Liebe selbst die Heiligthümer der Wissenschaft, das Gesetz der multiplen Proportionen, anzutasten. Wer anders würde die Behauptung wagen, dass das Eisen, nachdem wir es in Chlorwasserstoffsäure gelöst haben, durch Chlorgas, welches wir in diese Lösung hineinleiten, in ein neues Metall verwandelt, und dass, wenn wir hernach wieder mit Eisen kochen, das ursprüngliche Metall regenerirt wird? Ich halte es für unnöthig, dieser leichtfertigen Hypothese weiter zu folgen, nur eine der daraus zu ziehenden Consequenzen will ich hier noch andeuten, welche selbst der im Vorurtheil befangene Naturforscher anerkennen wird, nämlich dass, wenn der Alaun, z. B. der Eisenalaun, wirklich $(k^{1/2}, fe\beta^{3/2})SO_4$ oder $\left\{ \begin{smallmatrix} k \\ k \end{smallmatrix} \right\} SO_4 + 3 \left\{ \begin{smallmatrix} fe\beta \\ fe\beta \end{smallmatrix} \right\} SO_4$ ist, kein Grund vorliegt, weshalb nicht $fe\beta$, oder fe durch k soll vertreten werden können. Ein Doppelsalz von 1 At. schwefelsaurem Kali mit 3 At. Eisenvitriol oder gar $KO, SO_3 + (3 KO, SO_3)$ würde demnach Alaun sein, mit anderen Worten es würde ein schwefelsaures Kali geben müssen, welches in Octaëdern oder Würfeln krystallisirt, und zwar dasjenige, dessen Molecül vier Atome, KO, SO_3 enthält.“ (Kolbe, Lehrbuch etc., S. 52.)

Die Einwürfe Mohr's sind im Wesentlichen von denselben Ideen dictirt; er vergleicht sehr treffend die Typentheorie mit einem Prokrustesbett — ein Bild, das übrigens auch Wittstein anwendet — „wo ausgereckt und abgeschnitten werden muss.“ Die Atomigkeit ist ihm „keine neue Lehre, kein besonderes System, sondern ein Aperçu, der aus der allgemeinen Chemie hervorging und der auf der Vertretbarkeit durch Gleichartiges beruht.“

Sehr richtig und sehr schlagend sind ferner die Gründe, welche Mohr angiebt, warum die Typenlehre so rasch allgemein angenommen wurde. „Weil die Typenlehre leicht zu lernen,

Darstellung der Typentheorie Gerhardt's. 167

aber schwer zu begreifen ist, so gewinnt man durch Anerkennung derselben die Meinung für sich, dass man sich auf der Höhe der Wissenschaft befinde und kann deshalb auf diejenigen herabsehen, die daran zweifeln und andere Ansichten verfolgen. Statt nach der inneren Natur der Stoffe zu forschen, hat man nur die Uebereinstimmung mit dem System zu suchen und das geschieht sehr häufig auf dem Papier.

„Vor einer Reihe von Jahren stellte der Arzt Rademacher ein neues System der Heilkunde auf, worin alle Krankheiten auf drei Typen zurückgeführt waren, je nachdem sie mit Eisen, mit Kupfer oder mit Natronsalpeter geheilt werden konnten. Das war ungemein bequem und man hatte einen grossen Ballast von Kenntnissen aus Anatomie, Physiologie, *Materia medica* etc. nicht mehr nothwendig. Mit unglaublicher Schnelligkeit vermehrten sich die Anhänger dieses Systems, doch kann man sagen, dass nicht gerade die talentvollsten, wie es in der Chemie der Fall ist, sich der neuen Lehre zuwandten. Es ist keine Frage, dass die Leichtigkeit der Aneignung weniger Sätze und die Beseitigung jeder Verantwortlichkeit, die aus Mangel an Kenntnissen entsprang, mächtig zur Verbreitung der neuen Lehre beitrug. Zwar konnte Niemand begreifen, warum alle Krankheiten auf die drei Typen sollten zurückgeführt werden können; wenn man aber diesen Satz annahm, so war damit ein neuer Standpunkt gewonnen. Ein ähnliches Bewandniss hat es auch mit der Typentheorie. Auf dem Polster dieser Lehre ruhte man bequem und erfüllte die Worte des Dichters:

„Am besten ist's auch hier, wenn ihr nur Einen hört,
Und auf des Meisters Worte schwört.“

(Mohr, Mechanische Theorie etc., S. 187, 193.)

Man sollte glauben, dass diese gewichtigen Einwürfe die Anhänger der Typentheorie zur Erkenntniss geführt hätten. Wir müssen aber leider constatiren, dass dies nicht der Fall war. Es war dem typischen Systeme nicht beschieden, im ehrlichen Kampfe der Ideen zu unterliegen; sein Ende war ein ruhmloseres: es wurde von seinen eigenen Anhängern meuchlings über Bord geworfen. Aber auch das geschah nicht in der

168 Darstellung der Typentheorie Gerhardt's.

lößlichen Absicht, zu einer gereinigten Auffassung zurückzukehren; nein! es geschah, um einem neuen Wahngebilde nachzujagen: der Idee der constanten Valenz.

Man hat dieses schmähhche Ende mit allerlei Redensarten zu verbrämen gesucht, man redete sich ein: „Die Typentheorie war nur eine formale Anschauung, welche ihre Bedeutung verlor, sobald man den geistigen Inhalt aufgefasst hatte. Sie war aber nothwendig gewesen zur Entstehung der sich jetzt entwickelnden Ideen über Atomigkeit.“ (Ladenburg, a. a. O. S. 236.)

Oder: Unsere chemischen Theorien können nur eine ephemere Existenz haben. Wäre es anders, so würden wir schon heute die Wahrheit völlig besitzen, oder aufhören müssen, sie zu erstreben. So Oppenheim (Geschichte der chemischen Theorien etc., von Wurtz, S. 163.)

Ich habe an den verschiedensten Punkten versucht zu zeigen, dass die Entwicklung der Wissenschaft eine Continuität aufweist, die der Einzelne nicht zu durchbrechen vermag, wenn er nicht in Irrthum verfallen will. Zudem künden sich wirklich neue Ideen in ganz anderer Weise an und niemals steht die grosse Menge dabei zu Pathen.

Die Typentheorie hat so recht gezeigt, was von der Idee der Lagerung zu halten ist; gerade sie widerlegt dieselbe, wenn auch indirect und unausgesprochen. Nunmehr hätte man sich wieder, nach Ablauf der Periode der Romantiker, ungetheilt der classischen Schule zuzuwenden und die Natur der Elemente im Geiste eines Lavoisier, Berzelius, Liebig, Wöhler, Kolbe, Bunsen und Frankland zu studiren.

Wenn es wahr ist, dass das Kalihydrat nur Wasser ist, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Kalium vertreten ist — wenn es wahr ist, dass die Salpetersäure nur Wasser ist, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical der Salpetersäure vertreten ist, so liegt doch wohl auch der ungeheure Unterschied des Wassers vom Kali, von der Salpetersäure in der Natur des Wasserstoffs, in der Natur des Radicals der Salpetersäure, in der Natur des Kaliums. Wer das nicht einsieht, dem kann man nur noch rathen, mit Salpetersäure oder Kalilauge

sich den Kopf zu waschen: aus dieser Taufe erwächst ihm dann sicherlich die Erkenntniss, dass das Wasser es allein nicht thut.

Ich habe indess die frohe Zuversicht, dass auch ohne Taufact diese Erkenntniss früher oder später wieder die allein herrschende werde.

In der That scheint man davon nicht mehr gar so weit entfernt zu sein; man sieht wenigstens so zu sagen gelegentlich ein, dass der alte Berzelius mit seinem Princip, die Natur der Elemente zu erkennen, nicht so ganz und gar Unrecht gehabt habe.

So sagt z. B. Wurtz auf Seite 95 seiner schon oft citirten Schrift — freilich im diametralen Widerspruch mit dem auf Seite 66 behaupteten, wo eben dieses Princip als ein Irrthum bezeichnet ist — Folgendes:

„So können also Körper, deren Molecularconstitution durchaus ähnlich ist, die also zu demselben Typus gehören, je nach der Natur der Elemente, die einen bestimmten Platz in dem Molecül einnehmen, in ihren Eigenschaften wesentlich von einander abweichen. Mit dieser wichtigen Erkenntniss findet eine Umkehr zu Ansichten statt, die man anfangs bekämpft hatte, als man der Lagerung der Atome einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der Körper zuschrieb.“

Das klingt nun sehr vernünftig; dennoch haben diese Aeusserungen keinen Werth, es sind unwillkürliche, nur im Drange der Umstände gegebene; sie stehen sogar im schroffsten Widerspruche mit dem, was der Verfasser an anderen Stellen behauptet hat; thatsächlich ist man heute eben so weit entfernt, die Nichtigkeit der Substitutions- und Typentheorie einzusehen, als ehemals.

Was ist der Grund dieser merkwürdigen Widersprüche? Ich habe ihn bereits oben angegeben: Die Typentheorie ist in der Meinung ihrer Vertreter nicht wirklich widerlegt, nicht todt, sondern lebt in einer höheren Form fort, welche man als Structurtheorie bezeichnet hat.

„Die Typentheorie“, sagt Richter, „ist nicht, wie es zuweilen heisst, als irrthümlich widerlegt worden, sondern sie hat

170 Darstellung der Typentheorie Gerhardt's.

nur in einem weiteren Princip eine Verallgemeinerung und Verdeutlichung gefunden, ebenso wie auch die jetzige Structurtheorie einst in einer allgemeineren Hypothese, welche das Wesen der chemischen Affinität umfasst, eine weitere Deutung finden wird“. (v. Richter, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, Bonn 1876, S. 36.)

Es handelt sich also noch darum, auch diese Behauptungen als auf Täuschung beruhend nachzuweisen, zu zeigen, dass das, was die Structurtheorie als ein wissenschaftliches Princip ausspricht, kein wissenschaftliches Princip ist, dass dieselbe in Folge dessen auch das nicht leistet, nicht leisten kann, was sie zu leisten vorgiebt. Aus diesem Nachweis wird sich dann als Folgerung ergeben, dass die Wissenschaft auf diesem Wege überhaupt nicht wahrhaft fortschreiten kann.

Ich gedenke diesen Nachweis zum Gegenstande einer weiteren Schrift zu machen.

DIE THEORIEN
DER
MODERNEN CHEMIE.

DRITTES HEFT. (SCHLUSS.)

DIE ENTWICKLUNG DER MODERNEN CHEMIE.

NEUE FOLGE.

I

DIE THEORIEN
DER
MODERNEN CHEMIE

VON

ALBRECHT RAU.

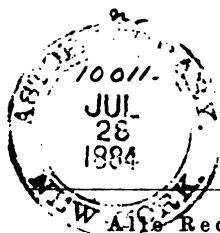
3
DRITTES HEFT. (SCHLUSS.)

DIE ENTWICKLUNG DER MODERNEN CHEMIE.
NEUE FOLGE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1884.

—



Alle Rechte vorbehalten.

V O R W O R T.

Mit diesem Hefte übergebe ich dem wissenschaftlichen Publikum Fortsetzung und Schluss meiner Entwicklungsgeschichte der modernen Chemie. Die moderne Chemie ist ihrer Abstammung nach eine französische Wissenschaft; sie wurde durch Dumas begründet, durch Laurent und Gerhardt weiter geführt und endet in der heutigen Structurchemie, deren hervorragendsten Vertreter nunmehr Deutschland angehören.

Berzelius hatte die Idee ausgesprochen, dass die Natur der Verbindungen abhängt von der Natur der Elemente. Dumas dagegen hatte behauptet, dass die Natur der Elemente nichts damit zu thun habe und dass der Einfluss der Elemente auf die Eigenschaften der Verbindungen nur durch ihre Lagerung bedingt werde. Diese Ansicht Dumas' bildet den Grundgedanken der modernen Richtung bis zum heutigen Tage. Dumas stützte sich dabei auf die

Thatsache, dass in vielen organischen Verbindungen der Wasserstoff durch das Chlor ersetzt werden könne, während der Charakter der Verbindung im Allgemeinen erhalten bliebe. Die hierher gehörigen Thatsachen fasste Dumas zuerst in einer „empirischen Regel der Substitution“ zusammen und diese suchte er dann später unter Zugrundelegung eines chemischen Typus zu einer Theorie zu erweitern. Die Standpunkte von Berzelius und Dumas festzustellen, ferner zu zeigen, in welche Widersprüche der letztere durch Aufstellung seiner empirischen Regel und seiner sogenannten Typentheorie gerieth, war die Aufgabe des ersten Heftes dieser Schrift, welches 1877 unter dem Titel: „Die Grundlage der modernen Chemie“ ausgegeben wurde.

Im zweiten Hefte, welches 1879 erschien, hatte ich den Antheil Laurent's und Gerhardt's an der Entwicklung der modernen Ideen zu schildern. Laurent war ohne Zweifel der consequenteste, weil naivste Vertreter derselben. Er betrachtete die Chemie als eine rein descriptive Wissenschaft, deren alleinige Aufgabe in der systematischen Anordnung der darunter befassten Körper bestehe. Die Eintheilungsprincipien selbst sind ganz äusserlicher Art. Beherrscht von dem Gedanken, dass die Natur der Verbindungen allein durch die Lagerung und Anzahl der Elemente bestimmt werde, geräth Laurent auf den absonderlichen Einfall, die organischen Stoffe nach der Anzahl ihrer Kohlenstoff- und Wasserstoff-

atome anzuordnen und abzuhandeln. Obwohl selbst ein so befangener Beurtheiler, wie Wurtz, dieses Eintheilungsprincip verwarf, so hat man doch bis auf den heutigen Tag vielfach daran festgehalten.

Eine Art Vermittelung zwischen den beiden Richtungen der Chemie schuf Gerhardt. Unter Liebig in Giessen gebildet, war er mit der Methode der exacten Forschung bekannt geworden; dann zu Laurent in ein freundschaftliches Verhältniss tretend, gerieth er in dessen unklaren Ideenkreis; aus diesem suchte er sich zwar später loszureissen, aber es gelang ihm nie, sich den Nachwirkungen dieser verkehrten Denkweise gänzlich zu entziehen. Der volle Einfluss derselben tritt zu Tage in Gerhardt's erstem grösseren Werke, einem Grundriss der organischen Chemie. Die organischen Verbindungen ordnet er dort nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome in aufsteigender Reihe an; dabei leiten ihn wunderliche, scholastische Ansichten über das Wesen der Lebenskraft; er setzte geradezu die chemischen Anziehungskräfte als der Lebenskraft feindlich gegenüber und behauptete, dass die letztere sich den Producten der ersteren, also des Wassers, des Ammoniaks, der Kohlensäure bemächtige, um die Holzfaser bei den Pflanzen, das Blut und die Gehirns substanz bei den Thieren hervorzubringen, während wiederum erstere die Schöpfungen der letzteren zu zerstören versuchten. Der Chemiker, sagte er damals, mache ganz das Gegentheil von der lebenden Natur, er verbrenne,

er zerstöre, er opereire durch Analyse; nur aus den durch die Lebenskraft aufgebauten, kohlenstoffreicheren Verbindungen könne er kohlenstoffärmere erzeugen. Dass auch ein Aufbau kohlenstoffreicherer aus kohlenstoffärmeren Molecülen statthaben könne, hielt Gerhardt damals für ganz unmöglich.

Berzelius hatte dagegen schon mehrere Jahre vorher die Lebenskraft als eine unbewiesene Hypothese betrachtet, deren Annahme einen der vielen Fälle ausmache, wo wir den Knoten zerhauen, statt ihn zu lösen; er hatte die Analogie, welche zwischen den unorganischen und organischen Körpern besteht, hervorgehoben; er hatte geltend gemacht, dass wir das, was von den Verbindungsgesetzen in der unorganischen Natur bekannt sei, zur Richtschnur für die Beurtheilung der Vereinigungsweise der organischen zu nehmen haben; so hatte er insbesondere die organischen Säuren als Oxyde zusammengesetzter Radicale betrachtet, die Zusammensetzung des Aether auf die des Wassers bezogen und behauptet, dass derselbe wie das Wassergas aus 2 Vol. von den Radical und 1 Vol. Sauerstoff bestehe, welche von 3 zu 2 Volumen condensirt seien. Hier liegen die Keime derjenigen typischen Auffassung, welche späterhin von Kolbe und von A. W. Hofmann vertreten wurde. Diese Ansicht Berzelius' von der Constitution des Aethers wurde viele Jahre nachher durch Williamson's bekannte Untersuchungen zu einer unanfechtbaren Wahrheit erhoben; auf Grund de

letzteren gelang es demselben auch, die Beziehungen des Alkohols zum Aether und *vice versa* zu deuten. Während es Berzelius unentschieden gelassen hatte, ob darin 2 Vol. des Radicals CH_3 oder 1 Vol. des Radicals C_2H_6 verbunden mit 1 Vol. Sauerstoff anzunehmen seien, zeigte Williamson, dass der Aether dadurch aus dem Alkohol entstanden gedacht werden müsse, dass an die Stelle von einem Atom Wasserstoff des letzteren ein Atom des Radicals C_2H_5 trete.

Die Richtigkeit der Berzelius'schen Ansicht, dass für Beurtheilung der Zusammensetzungsweise organischer Körper von den Erfahrungen ausgegangen werden müsse, welche man durch das Studium der anorganischen Verbindungen erworben habe, fand eine neue und folgenreiche Bestätigung durch die erschöpfenden Arbeiten von A. W. Hofmann über die Constitution der organischen Ammoniakke; dieser fand, dass der Wasserstoff des Ammoniaks und des Ammoniums Atom für Atom durch organische Radikale ersetzt werden kann, und dass so nach einander Amid-, Imid-, Nitril- und schliesslich Ammoniumbasen erhalten werden.

Dies sind die Ideen und die Thatsachen, welche die Aufstellung der Gerhardt'schen Typentheorie ermöglichten. Wenn das bleibend Richtige dieser, im Uebrigen überwundenen Theorie heute in dem Gedanken zusammengefasst wird: „die organischen Verbindungen sind Substitutionsproducte der unorganischen“, wenn dieser Gedanke Gerhardt zugeschrieben

wird, wenn er es sein soll, der dem letzteren eine reformatorische Bedeutung sichert, so muss ich denn doch fragen: wie hat ein solcher Gedanke in Gerhardt überhaupt entstehen können? Ist es nicht gerade Gerhardt gewesen, welcher die verkehrtesten, mit jener Formulirung durchaus unverträglichen Ansichten über das Wesen der Lebenskraft geäussert, der ferner behauptet hatte, dass dem Chemiker niemals eine Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen aus kohlenstoffärmeren gelingen werde? So lange man die Beantwortung dieser Fragen schuldig bleibt, so lange man nicht zeigen kann, wie aus solchen Ansichten sich die Idee von dem natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen entwickelt hat, wird die Behauptung, dass der also formulirte Grundgedanke aus Berzelius' Geiste stammt und dass wir ihn in der Gerhardt'schen Typentheorie nur verwässert, verflacht oder verdorben vor uns haben, richtig befunden werden müssen. Gerhardt stellte vier Haupttypen, den Wasserstoff, das Wasser, den Chlorwasserstoff und das Ammoniak auf; aus diesen bildete er abgeleitete Typen und den so entstandenen Ober- und Unterabtheilungen fügte er die Basen, Säuren, Alkohole, Aldehyde etc. ein. Ein „Princip“ war nun allerdings gefunden: man konnte die heterogensten Verbindungen aus ein und demselben Typus ableiten. Aber was war denn damit für eine Einsicht gewonnen? Im Grunde gar keine; man hatte übersehen, dass durch

Diese Ableitung jede feste Gränze, welche sowohl die Qualität der Grundstoffe als die der Verbindungen vorzeichnet, aufgelöst wurde und die grundverschiedensten Verbindungen unterschiedslos durch einander flossen. So artete der grosse und klare Gedanke von Berzelius, dadurch, dass er ungebürlich erweitert und gewaltsam über Gegensätzliches gezerrt wurde, in eine leere Dialektik aus.

In dem nun vorliegenden dritten Hefte lege ich die Entwicklung jener beiden Richtungen dar, so wie sich dieselbe in der jüngsten Vergangenheit und Gegenwart gestaltet hat. Als die hervorragendsten Vertreter der exacten Forschung erscheinen uns Kolbe und Frankland; zahlreicher sind die der modernen. Ich war bestrebt, von der letzteren Richtung die Bemühungen derjenigen zu schildern, welche als die bedeutendsten gelten oder wenigstens gelten können. Diese Partei hat den eigenthümlichen Vortheil oder Nachtheil herausgestellt, welcher entsteht, wenn durch die Flachheit der Principien die Unterschiede der geistigen Auffassung verwischt werden. Im Grunde hält sich hier Jeder — und darf es auch — für den Meister. Wenn ich also den einen oder den anderen bedeutenden Vertreter sollte vergessen haben, so bitte ich diesen von vornherein höflichst um Entschuldigung. Wir haben hier einen Reichthum an Genies vor uns, der in Verlegenheit setzt, und da ich diesem dritten Hefte einen allzugrossen Umfang nicht geben wollte — derselbe ist ohnedies grösser als der der

beiden vorhergehenden zusammengekommen — so musste ich eben irgendwo abbrechen, und weil ich hierbei durch objective Gründe nicht geleitet werden konnte, so musste ich subjective entscheiden lassen; das Missliche dieses Umstandes verhehle ich mir nicht.

Cap. I. behandelt die Entwicklung des Paarungsbegriffs durch Berzelius und Gerhardt; wir erfahren hier, dass von Gerhardt das Wort, von Berzelius der Begriff geschaffen wurde. An diesen Begriff knüpften Kolbe und Frankland an (Cap. II.). Von unorganischen Verbindungen des Kohlenstoffs und des Schwefels ausgehend, gelang Kolbe die Synthese organischer Stoffe; er brachte so ein neues Licht in die Constitution derjenigen Verbindungen, welche wir heute als Carbonsäuren bezeichnen, und zeigte weiter, dass denselben organische Säuren des Schwefels, die Sulfonsäuren, parallel laufen. Die also gewonnenen Resultate wurden gefestigt durch den Nachweis, dass in den Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte Alkoholradicale an die Stelle des correspondirenden Wasserstoffatoms der Ameisensäure getreten sind. An passender Stelle entwickelt Kolbe diese, seine typische Auffassung; er vergisst aber nie, über die formale Einheit der schematischen Deutung den Unterschied der darin vorgestellten, qualitativ verschiedenen Radicale geltend zu machen und seine Argumentation demgemäss zu gestalten.

Frankland gelingt die Abscheidung der den

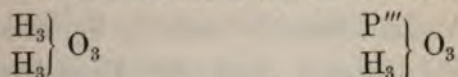
Radicalen entsprechenden Kohlenwasserstoffe; in jenen erkennt Kolbe, die Berzelius'schen Ideen hier von einer unhaltbar gewordenen Voraussetzung befreiend, Atomgruppen, deren Wasserstoff durch Chlor, Jod etc. ersetzt werden kann; dadurch entstehen aus den primären Radicalen secundäre, während die Functionen der letzteren eine Umänderung nicht erleiden.

In Cap. III. lernen wir jene denkwürdige Abhandlung Frankland's kennen, welche für beide Richtungen von fundamentaler Bedeutung geworden ist. Durch Frankland war der Chemie ein neues Gebiet erschlossen worden; er entdeckte und studirte die Verbindungen, welche die Metalle mit den organischen Radicalen eingehen; vor ihm waren nur die sogenannten Kakodylverbindungen bekannt gewesen, deren empirische Zusammensetzung Bunsen festgestellt hatte. Im Anschlusse an des letzteren Arbeiten hatte Kolbe das Kakodyl als ein mit Methyl gepaartes Arsen angesprochen; von dem Paarling aber hatte er, hier zuerst noch ganz in Berzelius' Ideenkreise verweilend, behauptet, dass derselbe auf die chemische Natur des damit verbundenen Radicals keinen Einfluss ausübe. Diese Auffassung findet Frankland unvereinbar mit den von ihm entdeckten Thatsachen; er hatte nämlich beobachtet, dass entsprechend der Anzahl der mit den Metallen verbundenen Alkoholradicale die Verbindungsfähigkeit jener für Sauerstoff, Chlor etc. erniedrigt werde. Diese

Beobachtung allseitig erörternd und die Resultate seiner Erörterung begrifflich zusammenfassend, wurde Frankland der Schöpfer der Lehre von der verschiedenen Sättigungscapacität (Valenz, Werthigkeit, Atomität) der Grundstoffe. Dadurch war die Ursache der Paarung erkannt worden, und man konnte den Paarungsbegriff selbst fallen lassen, weil man die darunter subsumirten Erscheinungen auf eine allgemeine Eigenschaft der Elemente zurückzuführen gelernt hatte.

Unterdessen hatten sich die Mängel der von Gerhardt gelehrtten Typentheorie immer klarer herausgestellt; die zusammengesetzten Radicale, welche man, um gewisse organische Verbindungen auf die einfachen Typen beziehen zu können, vorauszusetzen gezwungen war, wurden so complicirt, dass die anscheinende Einfachheit darunter empfindlich litt. Durch die Erkenntniss der Sättigungscapacität der Grundstoffe war ein Ausweg geboten, den Kekulé geschickt wahrnahm. Bereits früher, besonders von Williamson, Odling und auch von Gerhardt geäußerten Andeutungen die denkbar grösste Ausdehnung gebend, wurde Kekulé der eigentliche Vertreter der Lehre von den sogenannten multiplen und gemischten Typen. Das Princip derselben beruht auf der Voraussetzung, dass gleichartige (z. B. zwei oder drei Wassermoleküle) und ungleichartige (z. B. ein Ammoniakmolekül und ein Wassermolekül) Typen sich vereinigen, wenn an Stelle der Wasserstoffatome mehrwerthige

Radicale so eintreten, dass sie die Ursache des Zusammenhalts der einzelnen, für sich bestehenden Typen werden. So bezog Kekulé z. B. die phosphorige Säure auf den verdreifachten Typus Wasser, worin der dreiwertige Phosphor die Stelle von drei Atomen Wasserstoff vertritt und so den Grund des Zusammenhalts bildet:



Das Wasser selbst bezog er wiederum auf den verdoppelten Typus Wasserstoff $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$, in welchem ein Atom

Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff vertretend den Zusammenhalt bedingt. Da auf diese Weise selbst ganz einfache Verbindungen aus anderen abgeleitet werden konnten, und bei complicirter zusammengesetzten es möglich war, dem vermeintlichen Causalnexus eine stattliche Reihe von Gliedern zu geben, so glaubte man Wunder, wie gross der Einblick in die Natur der Verbindungen und Radicale geworden war, welchen man auf diese Art gewonnen habe. Leider hatte man übersehen, dass diese Ableitung der Verbindungen aus einander in einer blossen Dialektik bestand, bei welcher alle Realität in Dunst verging. Denn wenn es einen bestimmten, realen Sinn haben sollte, alle Verbindungen und alle Elemente aus dem Element Wasserstoff sich entstanden zu denken, so musste doch vorerst gezeigt werden können, wie die Elemente nach einander aus dem Wasserstoff entstehen. Indess war Kekulé damals so einsichtsvoll und

offenherzig, seiner Betrachtungsweise den Rang einer Theorie abzuerkennen; aber nachdem die Zahl der durch seine leicht zu erlernende Dialektik Verblendeten gross genug geworden war, fand er es räthlich, ihr den Charakter ächter Wissenschaftlichkeit wiederum zuzuerkennen. Die Darlegung dieser Verhältnisse ist Aufgabe des IV. und V. Capitels.

Die Erkenntniss, dass die Essigsäure Methylohlensäure sei, im Vereine mit der Lehre von der verschiedenen Sättigungscapacität der Grundstoffe, befähigte nun Kolbe, in der von Berzelius bezeichneten Richtung weiter vorzudringen; er fand nicht nur den Schlüssel zur Deutung einer überaus grossen Anzahl organischer Verbindungen, sondern jene Erkenntnisse machten es ihm auch möglich, die chemische Natur von Verbindungen vorherzusagen, welche noch nicht entdeckt waren. So wurde es durch Kolbe klar, dass durch die vom Objecte bestimmte Forschung oder durch begriffliche Formulirung von Thatsachen sogenannte synthetische Erkenntnisse *a priori* erzeugt werden können. Die durch Kant beeinflussten idealistischen Philosophen waren bis jetzt der Meinung, dass solche Erkenntnisse nur deshalb erzielt werden könnten, weil in unserm Intellekte die formalen Elemente, welche alle Erkenntniss und die Erfahrung selbst bewirkten, bereit lägen. Durch jene Entdeckungen Kolbe's wird aber ein ganz anderes Licht auf die Entstehung „synthetischer Erkenntnisse *a priori*“ verbreitet; so werthvoll sie an und für sich für die

Chemie sind, so enthalten sie noch eine Seite, welche den Bereich dieser Wissenschaft überschreitet. Die hierauf bezüglichen sachlichen und allgemeinen Erörterungen bilden den Inhalt von Cap. VI. und VII.

Dass Typen überhaupt existiren, und dass dieselben wiederum auf einander bezogen werden können, blieb durch die Typentheorie unaufgeklärt; die Typen waren gegeben und wurden als die Ursache ihrer selbst betrachtet. Mit der Entdeckung der verschiedenen Sättigungscapacität der Radicale war aber die Ursache der Typen entdeckt, und die Typentheorie selbst gegenstandslos geworden. Die moderne Richtung trat nun in diejenige Phase, welche als Structurchemie bezeichnet wird. Das Wesen derselben besteht zunächst darin, dass man die Sättigungscapacität der Grundstoffe, welche erfahrungsgemäss bei ein und demselben Element eine verschiedene sein kann, ohne dass für diese Verschiedenheit ein Grund angegeben werden kann, gleichwohl als eine constante auffasste. Eine theoretische Begründung dieses Princip, welches gewöhnlich als constante Valenz bezeichnet wird, versuchte zuerst E. Erlenmeyer, dessen Theorie in Cap. VIII. entwickelt und kritisirt wird. Cap. IX. beschäftigt sich mit der Darlegung und Kritik der Ansichten von Lothar Meyer, Alexander Naumann, A. Wurtz, Sell und Büchner über constante, beziehentlich wechselnde Valenz.

Durch die Lehre von der constanten Valenz bekam nun auch das, was schon Laurent und Ger-

hardt als Lagerung oder Anordnung der Atome bezeichnet hatten, einen bestimmten Sinn. Da die constante Valenz als eine endgültige Erkenntniss aufgefasst wurde, über welche hinaus das Erkennen nicht zu dringen vermöge, so stellte man sich vor, dass durch die Erforschung der Constitution der Verbindungen nichts weiter ermittelt werden könne oder solle, als wie die den zusammensetzenden Elementen beigelegten Werthe unter einander gebunden seien oder wie sie sich gegenseitig absättigten. Diese Anschauung führte weiterhin zu der sogenannten Theorie der Atomverkettung, welche in Cap. X. eine kritische Darstellung findet.

München, im October 1883.

Albrecht Rau.

INHALTSVERZEICHNISS.

I.

| | Seite |
|---|-------------|
| Entwicklung des Paarungsbegriffes durch Berzelius und Gerhardt | 1—15 |
| Robiquet's Ansicht über die basische Natur des Morphinums, Berzelius' Ansicht über die Zusammensetzung der Milchsäure | 1 |
| Berzelius über gepaarte Verbindungen im Jahre 1837 und 1838 | 2 |
| Das Wort Paarung — accouplement — zuerst von Gerhardt 1839 gebraucht | 3 |
| Gerhardt's Paarungsgesetze | 4 |
| Gerhardt's Paarungsgesetze verwandelt in das Gesetz der Rückstände | 5 |
| Gerhardt's weitere Modificationen derselben | 6 |
| Limpricht's, v. Uslar's und Mendius' Einwürfe | 7 |
| Gerhardt's Unklarheiten | 8 |
| Berzelius gebraucht das Wort Paarung von 1841 ab | 9 |
| Seine zuletzt geäußerte Auffassung des Paarungsbegriffes | 10 |
| Bemerkung: Strecker's Kritik der Laurent-Gerhardt'schen Paarungsgesetze | 13 |

II.

| | |
|---|--------------|
| Entwicklung des Paarungsbegriffes durch Kolbe und Frankland | 16—48 |
| Kolbe's Synthese des Trichlormethylsulfonchlorids | 17 |
| Ueberführung desselben in die Trichlormethylsulfonsäure | 18 |
| Verwandlung der letztern durch nascirenden Wasserstoff in die Methylsulfonsäure | 19 |
| Synthese der Trichloressigsäure | 20 |
| Verwandlung derselben in Essigsäure; die principiellen Unterschiede in Kolbe's und Gerhardt's Ideen | 22 |
| Kolbe's Kritik der Dumas'schen Substitutionstheorie | 23 |
| Die Continuität, das Kriterium der wissenschaftlichen Forschung | 24 |

| | Seite |
|---|-------|
| Kolbe und Frankland über die Constitution der Säuren der Reihe $(C_2H_2)_nO_4$ | 25 |
| Deutung des Benzoënitriels, Ueberführung desselben in Benzoëssäure | 26 |
| Schlüsse hieraus auf die Constitution der Essig-, Propion- und Capronsäure; dieselben werden experimentell bestätigt | 28 |
| Eine weitere Begründung erhalten diese Ideen durch die elektrolytische Spaltung jener Säuren in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure | 29 |
| Frankland's Untersuchungen über die organischen Radicale . . | 30 |
| Charakter ihrer Jod- und Bromverbindungen | 31 |
| A. W. Hofmann's Untersuchungen über die organischen Basen | 32 |
| Analoge Deutung der Thenard'schen Phosphorbasen durch Frankland; seine Deutung der Alkoholradicale | 33 |
| Unterschiede in der Auffassung des Begriffes des Typus innerhalb der classischen und modernen Schule | 34 |
| Den Grundsatz Berzelius', dass die Radicale unveränderliche Atomgruppen seien, erweist Kolbe als unhaltbar | 35 |
| Anerkennung der Veränderlichkeit der Radicale | 36 |
| Die rationelle Zusammensetzung der chlorhaltigen Derivate der Essigsäure | 38 |
| Uebertragung der Ansicht von der Constitution der Essigsäure auf alle Glieder dieser Säurereihe; Rolle des Paarlings | 39 |
| Kolbe deutet das Kakodyl als gepaarte Verbindung; analoge Auffassung der Aethyl- u. Methylverbindungen mit Zinn, Zink u. s. w. | 41 |
| Geringer Einfluss des Paarlings auf den chemischen Charakter der Verbindungen wiederholt bestätigt | 42 |
| Constitution der der Oxalsäure homologen Säuren | 43 |
| Beilage zum II. Kapitel: Aneignung Kolbe'scher Entdeckungen durch Dumas | 45 |
| Aneignung Liebig'scher Entdeckungen durch ebendenselben . . | 46 |
| Liebig's energische Wahrung seiner Rechte | 47 |
| Kritische Bemerkungen Liebig's über Dumas'sche Untersuchungen | 48 |

III.

| | |
|--|------|
| Die Paarung, eine Folge der Sättigungscapacität der Grundstoffe | 49—6 |
| Bunsen's Untersuchung der Kakodylverbindungen | 50 |
| Frankland's, Löwig's und Schweizer's Untersuchungen über die Organometalle | 51 |
| Frankland erkennt den wesentlichen Einfluss des Paarlings auf die chemische Natur der Verbindungen | 54 |
| Die Symmetrie in den Formeln der unorganischen Verbindungen . | 56 |
| Beziehungen zur Typentheorie, wesentlicher Charakter derselben . | 58 |
| Controverse zwischen Kolbe und Frankland | 60 |
| Kolbe betont den elektrisch-polaren Charakter der Atome . . . | 61 |
| Erledigung der Controverse | 62 |
| Ladenburg's Entstellungen | 63 |

Inhaltsverzeichnis.

XXIII

| | Seite |
|---|------------|
| fähigkeit Kekulé's und Wurtz', die Constitution der eolsäure, beziehentlich der Milchsäure, zu deuten | 142 |
| e der Carbon- und Sulfonsäuren | 144 |
| tion der Amine und Aminsäuren | 146 |
| der typischen Auffassung dieser Verbindungen durch lbe | 147 |
| gereimte in der Auffassung der Typiker | 148 |
| len und formalen Typen | 149 |
| lbe'sche Auffassung der Aminsäuren von den Structur- mikern adoptirt | 151 |
| s Deutung der Constitution der Polyamine | 152 |
| " " " " " Harnstoffe | 153 |
| ng der Structurchemiker | 154 |
| ungen mit gemischten Radicalen | 155 |
| tion der Kakodylverbindungen und Organometalle . . . | 156 |
| lium der Kolbe'schen Abhandlungen nach Ladenburg dem Verfasser | 157 |
| st, in dem eine Wissenschaft betrieben werden muss, ver- t nicht | 158 |
| lbe lernt man chemisches Denken und Deutschschreiben - und Denkweise der modernen Chemiker zeigt eine auf- ende Uebereinstimmung mit der der philosophischen elastiker | 159 160 |

VIII.

| | |
|--|---------|
| ogma von der constanten Valenz nach Erlen- yer | 164—221 |
| cke: die gepaarten Verbindungen bei Berzelius . . . | 164 |
| Grund seiner mangelnden Umsicht bei Deutung der Substitutionerscheinungen | 165 |
| weitere Entwicklung des Paarungsbegriffes durch Kolbe und Frankland | 166 |
| die Erkenntniss von der Sättigungscapacität der Grundstoffe und das Verhältniss derselben zum Paarungsbegriff | 167 |
| in der exacten Forschung giebt es keine Wider- legung in dem gewöhnlichen Sinne des Worts . . | 168 |
| das Fehlen der bewussten Continuität der Forschung bildet das Merkmal der scholastisch gearteten Wis- sensschaften | 169 |
| Begründung dieser Behauptung an der Entwickelungs- geschichte der modernen Chemie | 170 |
| die exacte Forschung löst die Schranken auf; Nachweis | 171 |
| brung der Typentheorie in die Structurtheorie; worin das entliche dieser Umänderung besteht | 172 |

| | Seite |
|--|-------|
| Deville's Untersuchungen über das Zerfallen aller Verbindungen bei entsprechend hoher Temperatur | 103 |
| Kopp's Schlüsse aus diesen Untersuchungen | 105 |
| Der Begriff molekularer Verbindungen, so wie er von Kekulé aufgestellt und verwerthet wurde, entbehrt der exacten Begründung | 108 |
| Nachschrift | 109 |

VI.

Der natürliche Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen 111—133

| | |
|---|-----|
| Die Aufnahme kritischer Darlegungen von der Gegenwart . . . | 111 |
| Kolbe's geschichtlicher Sinn, ein Hauptgrund seiner bahnbrechenden Erfolge | 112 |
| Zusammenhang seiner Ideen mit denen Liebig's | 113 |
| Die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren abhängig von der Anzahl der extraradicalen Sauerstoffatome | 114 |
| Die Kohlensäure als die Grundlage der organischen Verbindungen | 115 |
| Constitution der anorganischen Säuren | 116 |
| Constitution der Carbonsäuren und der entsprechenden Alkohole | 118 |
| Die Meinung Stuart Mill's, dass die Chemie dermalen einer deductiven Behandlung nicht zugänglich ist | 120 |
| Dieselbe durch Kolbe widerlegt | 123 |
| Kolbe's Deduction der secundären Alkohole | 124 |
| Vorhersage ihres chemischen Verhaltens | 125 |
| Die experimentelle Bestätigung der Kolbe'schen Deductionen durch Friedel und Wurtz | 126 |
| Die Bedeutung der Deductionen Kolbe's für eine exacte Erkenntnisstheorie | 128 |
| Die synthetischen Erkenntnisse a priori nach Kant | 131 |
| Kolbe's Deductionen können vermittelst des typischen Systems weder geführt noch verstanden werden | 132 |

VII.

Der natürliche Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen (Fortsetzung und Schluss) 134—163

| | |
|---|-----|
| Constitution des Aethylens | 134 |
| „ der Acrylsäurereihe | 135 |
| „ der Bernsteinsäurereihe | 136 |
| Ueberführung zweibasischer Dicarbonsäure in einbasische . . . | 137 |
| Durch die exacte Methode der Naturforschung werden Irrthümer leicht entdeckt, während sie bei den unexacten forterben; Erklärung dieser Thatsache | 138 |
| Constitution der Aepfel- und Weinsäure | 139 |
| Unsere heutige Auffassung der Constitution der Milchsäure geschichtlich entwickelt | 140 |

| | |
|---|---|
| Das Widerspruchsvolle in der Bedeutung des Wortes Structur . | 8 |
| Die Structurformeln Couper's | |
| Das Wesen der Structurchemie | |
| Die Uebereinstimmung des Verfassers mit Ladenburg bezüglich des Princip's der Structurchemie | |
| Erlenmeyer und Kekulé | |
| Erlenmeyer's Unterscheidung von Aequivalent- und Atom- gewicht | |
| Geschichtliche Entwicklung des Aequivalentbegriffes | |
| Die constanten Proportionen Erlenmeyer's | |
| Dalton's Verbindungsstufen | |
| Prüfung der Erlenmeyer'schen Literaturangaben | |
| In der Wissenschaft giebt es keine unerklärlichen Versehen . . | |
| Die Methode der wahren Kritik | |
| Erlenmeyer's Behauptung, dass die multiplen Proportionen kein Gesetz seien, untersucht | |
| Der richtige Gesichtspunkt in jener Behauptung | |
| Die Atomtheorie enthält die Erklärung des Gesetzes der multiplen Proportionen | |
| Monogene und polygene Elemente | |
| Gesetze der constanten Affinvalente und Atomgewichte | |
| Gesättigte und ungesättigte Verbindungen | |
| Erlenmeyer erkennt selbst an, dass das Princip seiner Theorie von Bedingungen abhängt, über welche wir so gut wie Nichts wissen | |
| Subjectivismus der modernen Chemiker | |
| Erlenmeyer erkennt an, dass in erster Linie die Qualität der Atome die Natur der Verbindungen bestimme | |
| Unterschiede und Widersprüche in der Kekulé'schen und Erlenmeyer'schen Auffassung | |
| Die relative Constitution nach Erlenmeyer | |
| Erlenmeyer vermag vermittelt seiner Theorie den von ihm selbst aufgestellten Bedingungen nicht zu genügen | |
| Das Beweisverfahren Erlenmeyer's ein uerlaubtes | |
| Wislicenus' Theorie der Structur | |
| Form der Kritik | |
| Grund der buntfarbigen Terminologie der modernen Chemiker . | |
| Beilage zum VIII. Kapitel: Couper's Theorie | |

IX.

| | |
|--|----|
| Das Dogma von der constanten und wechselnden Valenz nach Lothar Meyer, Alexander Naumann, A. Wurtz, Sell und Büchner | 22 |
| Einleitende Bemerkungen | |
| Gesichtspunkte des Historikers Ladenburg | |
| Der Verfasser erkennt die Richtigkeit von einigen derselben an Er fürchtet, dasselbe Resultat zu erhalten, wie jener . . . | |

Inhaltsverzeichniss.

XXV

| | Seite |
|--|-------|
| über Lothar Meyer's Werk „die modernen Theorien Chemie“ | 228 |
| der Naturforschung nach L. Meyer und Kolbe | 230 |
| der constanten Valenz nach L. Meyer | 232 |
| einer Maximalvalenz nach L. Meyer und Kolbe | 234 |
| stung der Constitution der Verbindungen vermittelt der stellung der Maximalvalenz | 236 |
| kürliche und Widerspruchsvolle in den Deutungen Lothar yer's | 238 |
| nz der Alkalimetalle | 240 |
| assung L. Meyer's enthält drei Fehler | 241 |
| und Definitionen von Alexander Naumann | 244 |
| chselnde Valenz; Blomstrand's und Kolbe's Auf- ng dieses Begriffs | 251 |
| iselnde Valenz nach Wurtz | 253 |
| nz als formbeherrschende Kraft | 255 |
| ehe dieser Auffassung; Dumas' Antheil daran | 256 |
| betrachtet die Valenz als eine Function der chemischen ität | 257 |
| lle Ansichten von Wurtz, Couper und Gautier | 258 |
| sind uns jedoch längst durch Kolbe's Arbeiten ge- g worden | 259 |
| orie der Werthigkeit nach Wurtz; sprachliche und che Fehler seiner Auffassung | 261 |
| enzlehre ist keine Theorie; Charakter einer solchen | 262 |
| re Verbindungen nach Wurtz | 264 |
| Auffassung der Chemie | 265 |
| sicht von der Entstehung der Atomtheorie | 266 |
| stitution der Stickstoffoxyde | 268 |
| ersprüche in seiner Auffassung | 270 |
| er's Ansichten über denselben Gegenstand | 271 |
| zum IX. Kapitel: Chemische Ideen und Begriffe von Pro- r Lossen | 273 |

X.

| | |
|--|-----|
| der Atomverkettung nach Lothar Meyer und Wurtz | 280 |
| ichnungen „Theorie“ oder „Gesetze der Atomverkettungen“ unrichtig | 280 |
| iner Theorie | 281 |
| Meyer über das „Gesetz“ der Atomverkettung | 283 |
| etze werden nie durch Speculation entdeckt | 285 |
| inbare Apriorität a posteriori gefundener Wahrheiten | 286 |
| ersprüche L. Meyer's bezüglich des Ursprungs der Ge- e der Atomverkettung | 288 |
| ne sind Geschöpfe unseres Denkens | 289 |
| er Gesetze der Atomverkettung | 290 |

| | Seite |
|---|-------|
| Die Constitution einer chemischen Verbindung gleicht derjenigen eines gut organisirten, constitutionellen Staates | 291 |
| Lineare, ringförmige und netzartige Bindungen | 294 |
| Structur der Eiweisskörper; das Widersinnige dieser Auffassung | 296 |
| Deutung isomerer Körper nach dem Gesetz der Atomverkettung | 298 |
| Das Falsche derselben; Beziehungen zur idealistischen Philosophie | 299 |
| Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss isomerer Körper | 300 |
| Methode der Untersuchung isomerer Körper nach L. Meyer | 302 |
| L. Meyer's Darstellung giebt ein ganz verkehrtes Bild von dem geschichtlichen Hergange | 305 |
| Entwicklung unserer Kenntniss von der Constitution der Essigsäure | 306 |
| Widersprüche in den Darlegungen L. Meyer's | 308 |
| Kolbe bezeichnet die Art und Weise, wie die modernen Chemiker die Aufgabe, die Constitution der Verbindungen zu erforschen, auffassen, als naiv; Begründung dieser Behauptung | 309 |
| Kolbe's Urtheil über A. Baeyer's Methode, die Constitution von Verbindungen festzustellen | 313 |
| Structurchemische Forschungen der Realschüler | 316 |
| Die Atomverkettung nach Wurtz | 319 |
| Dessen Auffassung der Radicale | 321 |
| Fehler dieser Auffassung | 322 |
| Die Radicale im Sinne Liebig's und Kolbe's | 326 |
| Wurtz' Ansichten über die Möglichkeit, die Lagerung der Atome im Raum zu erkennen | 328 |
| Die Widersprüche darin | 330 |
| Kolbe's Ansichten in Bezug auf dieselbe Idee | 331 |
| Die Entdeckung der secundären und tertiären Alkohole nach Wurtz | 332 |
| Wirklicher Hergang dieser Entdeckung | 333 |
| Die Unfähigkeit Wurtz's, die Constitution eines solchen Alkohols zu deuten, obwohl er ihn selbst entdeckt hatte | 334 |
| Kolbe liefert Wurtz die Mittel zur Deutung | 336 |
| Schluss | 340 |
| Beilage zum X. Capitel: Zur Geschichte der Lehre von der Isomerie | 341 |

I.

Entwicklung des Paarungsbegriffes durch Berzelius und Gerhardt.

Gepaarte Verbindungen hat man schon ziemlich früh angenommen, jedoch erhielten dieselben diese Bezeichnung fast zwei Jahrzehnte später. Sertürner hatte im Jahre 1817 die erste organische Basis, das Morphin, dargestellt, und Robiquet war der erste, welcher die Ansicht vertrat, dass die basische Natur von Ammoniak herrühre, welches darin mit einer anderen Substanz innig vereinigt sei. Da man aber daraus das Ammoniak nicht anders als durch trockene Destillation oder durch solche Operationen ausscheiden konnte, durch welche überhaupt aus stickstoffhaltiger Substanz Ammoniak entwickelt wird, so führte diese Ansicht, wie Berzelius (Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. V, S. 13) bemerkt, zu keinem richtigen Begriff, so dass sie nicht mit Beifall aufgenommen wurde.

1822 hatte dann Berzelius darauf aufmerksam gemacht, dass auch gewisse Substanzen sich mit Säuren vereinigen können, welche bei der Neutralisation dieser durch Basen nicht abgeschieden wurden; die Milchsäure hatte er damals für eine solche Verbindung der Essigsäure mit einer thierischen Substanz gehalten (Kopp, Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit S. 613).

1833 bemerkt Berzelius über die Weinphosphorsäure, dass darin der Alkohol, als integrierender Theil der Säure und nicht als ein damit verbundenes Oxyd betrachtet werden müsse; 1835 stellt er Mitscherlich's Benzidschwefelsäure mit

den Säuren zusammen, für welche die Weinphosphorsäure und die Indigoschwefelsäure als Prototypen betrachtet werden können (vergl. Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit S. 80). 1836 betrachtete Liebig die Mandelsäure als eine solche Verbindung von Bittermandelöl und Ameisensäure, eine Auffassung, der sich Berzelius in seinem Jahresberichte anschloss.

1837 suchte dann ferner Berzelius auf Grund von Liebig's Untersuchungen darzulegen, dass die organischen Basen Verbindungen von Ammoniak mit organischen Körpern seien, welche bei den Vereinigungen der Säuren mit diesen Basen zu Salzen zurückblieben, ohne von den Basen abgeschieden zu werden. „Aber“, bemerkt Berzelius (Lehrbuch l. c. S. 15), „der Begriff von gepaarten Verbindungen war damals noch nicht so ins Klare gebracht, dass diese Verbindungsweise einen eigenen Namen hätte erhalten können. Die Richtigkeit dieser Ansicht ist nachher mit positiven Beweisen dargelegt worden, indem es glückte, durch unmittelbare Vereinigung des Ammoniaks mit einem anderen Körper, welcher dabei als Paarling auftritt, ähnliche Salzbasen hervorzubringen.“

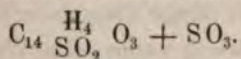
1838 stellte Berzelius die Frage auf: welches die grösste Zahl von Sauerstoffatomen sei, die in das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals eingehen könne? In der anorganischen Chemie sei sieben die höchste bestimmt beobachtete Zahl. Seine Betrachtungen liessen es ihm als berechtigt erscheinen, dass auch in der organischen Chemie 7 die höchste Zahl sei. In einer Note bemerkt er aber: „Hierbei muss erinnert werden, dass ich damit nicht sagen will, dass ich viele wiederholte und genau controlirte Analysen als unrichtig ansehen will, worin die Sauerstoffatome 7 übersteigen. Es giebt nämlich eine Verbindungsart, gut bekannt und constatirt, aber bisher für organische Körper weniger allgemein in Betracht gezogen, diejenige nämlich, bei welcher ein Oxyd eines organischen oder anorganischen Radicals sich mit einem nicht oxydirten Körper (beispielsweise Schwefelsäure mit Naphtalin), mit dem Oxyde eines organischen Radicals (beispielsweise Isäthionsäure, Indigoschwefelsäure), mit dem Chloride eines orga-

nischen oder anorganischen Radicals vereinigt und dabei sein Vermögen behält, sich mit Basen zu verbinden, ohne dass der damit verbundene Körper abgeschieden wird.“

In dem Berichte von demselben Jahre stellt er für die Chloressigsäure die Paarungsformel $C_2 Cl_3 + C_2 O_3$ auf, worin man wieder einer Verbindungsart begegne, wovon viele Beispiele bekannt seien, welche sowohl einfache als zusammengesetzte Radicale enthielten, und worunter einige die Eigenschaft hätten, dass das Oxyd mit Basen verbunden werden könne, ohne dass die Verbindung mit dem Chloride aufgehoben werde (Blomstrand l. c. S. 81).

Die Art der Verbindung, welche insbesondere Schwefelsäure mit Terpentinöl, Aceton, Benzin eingeht, nennt nun Gerhardt 1839 *accouplement* — Paarung —, die mit der Schwefelsäure verbundene Substanz *copule* — Paarling — und das entstandene Product *Sel copulé* — gepaartes Salz —. Solche gepaarte Verbindungen waren ihm nun noch ausserdem die Aethersäuren: Methylätherschwefelsäure, Aethylätherschwefelsäure.

Die Einwirkung der Schwefelsäure konnte aber nach zwei Arten erfolgen; wenn die Schwefelsäure ihre Sättigungscapacität verlor, so wirkte sie durch Substitution z. B. bei der Bildung des Sulfobenzids, $C_{12} \begin{smallmatrix} SO_2 \\ H_5 \end{smallmatrix}$, oder die Schwefelsäure behält ihre Sättigungscapacität und dann wirkte sie durch Paarung. In manchen Fällen fanden beide Reactionen statt; ein Theil der Schwefelsäure wirkte substituierend und der andere paarte sich dann mit dem entstandenen Körper; so ist z. B. die Sulfobenzoesäure eine mit Schwefelsäure gepaarte Benzoesäure, in welcher ein Atom Wasserstoff substituirt ist durch SO_2 :



Durch Paarung erklärt dann ferner Gerhardt die Ammoniaksalze entstanden. Wasserfreie Ammoniaksalze sind nach ihm keine Salze, sondern das Ammoniak hänge nur als Paarling der Säure an. In den eigentlichen Ammoniaksalzen

sättige nicht das Ammoniak die Säure, sondern das Wasser, welchem das Ammoniak als Paarling anhänge. Im ätherschwefelsauren Ammoniak hätten sowohl die Säure als die Basis einen Paarling. Ebenso verhalte es sich mit den Salzen der Alkaloide und der Liebig'schen Stickstoffbasen, welche alle nicht ohne Wasser bestehen könnten. Wie dem Wasser, so könne sich das Ammoniak auch dem Kupferoxyd, Quecksilberoxyd als Paarling anhängen und so die bekannten, von Kane untersuchten*), basischen Verbindungen herstellen.

Gerhardt ermittelte auch ein Gesetz, nach welchem sich die Sättigungscapacität der entstandenen gepaarten Verbindung bestimme; dieselbe sei immer um eine Einheit kleiner, als die Summe der basischen Vermögen der Körper, die sich gepaart haben. Drücke man das basische Vermögen eines neutralen oder indifferenten Körpers durch 0 aus, das einer einbasischen Säure durch 1, das einer zweibasischen durch 2, ferner durch S das basische Vermögen des gepaarten Productes, und durch Σ die Summe der basischen Vermögen der zu paarrenden Körper, so bekomme man die allgemeine Formel

$$S = \Sigma - 1.$$

Auch organische Substanzen seien fähig, mit anderen organischen Stoffen gepaarte Verbindungen einzugehen; so habe man Oxalsäure, Weinsäure, Camphersäure mit Weingeist und mit Holzgeist gepaart. Das basische Vermögen der Producte biete die angegebenen Beziehungen dar; dann die Aetheroxalsäure, die Aetherweinsäure, die Aethercamphersäure seien einbasisch, während die Säuren, aus welchen man sie dargestellt, zweibasisch sind.

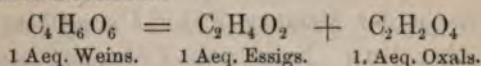
Ferner sei es wahrscheinlich, dass eine grosse Anzahl organischer Säuren durch Paarung von mehreren Säuren entstehen. Man könnte zu dieser Classe von Verbindungen, welche Dumas *acides conjugués* genannt, die Weinsäure und die Citronensäure rechnen; erstere sei zweibasisch, letztere dreibasisch; beide zerfielen unter dem Einflusse von Kalihydrat bei einer

*) Ann. chim. phys. 1839, S. 225, 363, 337, 380. Chem. Centralblatt 1840, S. 325, 337, 394, 406.

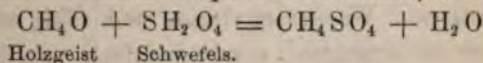
hohen Temperatur in Essigsäure und Oxalsäure. Die Essigsäure sei einbasisch, die Oxalsäure zweibasisch; verbinden sie sich zu gleichen Aequivalenten, so bekomme man:

$$S = (1 + 2) - 1 = 2.$$

Nun gebe Weinsäure mit Kali 1 Aeq. essigsaures Kali und 1 Aeq. oxalsaures Kali; die Sättigungscapacität sei nun gerade die, welche einer gepaarten Verbindung von Essigsäure und Oxalsäure zukomme:



Bei den Paarungen der Schwefelsäure mit organischen Körpern hebt nun Gerhardt hervor, dass das Aequivalentgewicht der gepaarten Verbindungen gleich sei der Summe der Aequivalente der in Verbindung getretenen Körper, minus der Bestandtheile von einem Aequivalente Wasser, z. B.



Hier aber enthalte der gepaarte Körper ungewöhnlicher Weise nicht die Elemente weniger einem Aequivalente Wasser, wie die Producte directer Paarungen. Es ist dies die erste Modification seiner Paarungstheorie. (Gerhardt, Grundriss der organischen Chemie Bd. 1, S. 108 u. f.)

Die durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure etc. auf organische Verbindungen erhaltenen Producte rechnete Gerhardt damals noch nicht zu den gepaarten Verbindungen.

Am Schlusse des zweiten Theiles seines Grundrisses (S. 631) verwandelt Gerhardt das Gesetz der Paarung in das Gesetz der Rückstände und definirt: Wenn ein zusammengesetzter Körper an die Stelle eines Elementes tritt, so erfolgt die Reaction in der Art, dass ein Bestandtheil (Wasserstoff) eines der reagirenden Körper sich mit einem Bestandtheil (Sauerstoff) des anderen Körpers verbindet, um ein Product zu bilden, welches ausgeschieden wird (Wasser), während die rückständigen Elemente in Verbindung bleiben. Zu den gepaarten Verbindungen rechnet er nunmehr auch die Amide, die Aetherarten, die Nitroverbindungen u. s. w., nicht aber

6 Der Paarungsbegriff nach Gerhardt,

die, welche Chlor enthalten; denn der Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor erfolgt nach einem anderen Gesetz, nach dem Substitutionsgesetz. Diese zwei Gesetze nun, das Gesetz der Substitution und das der Rückstände, machen nach der Meinung Gerhardt's die Grundlage der organischen Chemie aus. Bei dieser Gelegenheit kann Gerhardt nicht umhin zu klagen, dass die Benennungen Paarung und gepaarte Körper von gewissen Chemikern „mehr als billig missbraucht werden“. Nach der Meinung Kekulé's gehörte zu diesen Chemikern Berzelius. Nach meiner Meinung wäre es aber viel gerechter gewesen Gerhardt des Missbrauches, der Gesetzmacherei zu beschuldigen; denn im Jahre 1848*) veröffentlicht Gerhardt mit Laurent eine Untersuchung über die Anilide, nach welcher er zu den gepaarten Verbindungen nur solche rechnet, „welche durch Vereinigung zweier Stoffe unter Austritt von Wasser entstehen und fähig sind, beide Stoffe wieder zu erzeugen, wenn dieselben von Neuem die Elemente des Wassers aufnehmen“.

Aber bald schränkt Gerhardt das „Gesetz“ wieder ein — es geschah dies auf die Kritik Strecker's**) hin (Ann. Chem. Pharm. Bd. 68) — indem er behauptet, dass es bei gepaarten Verbindungen nicht unumgänglich nöthig sei, Bildung und Zerlegung auf experimentalem Wege ausführen zu können; es genüge, wenn entweder die Bildung oder die Zerlegung sich ausführen lasse. Das Austreten von Wasser sei nicht unbedingt nothwendig, aber es sei die häufigste Erscheinung.

Limpricht und v. Uslar bemerkten dagegen: „Wird der Begriff der gepaarten Verbindungen soweit gefasst, so leuchtet ein, dass nicht eine besondere Gruppe von Körpern dazu gerechnet werden muss, sondern fast alle organischen Verbindungen, die Amide und Aether, sowohl saure als neutrale, die Nitroverbindungen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Verbindungen und noch viele andere. Zählt man z

*) Ann. chim. phys. Bd. 68, S. 43. Ann. Chem. Pharm. Bd. 102, S. 24

**) Vergleiche die Anmerkung zu diesem Capitel.

ihnen die Nitroverbindungen, also Substitutionsproducte, warum nicht auch die Chlorsubstitutionsproducte? warum nicht die Chlorbenzoëssäure eben so gut wie die Nitrobenzoëssäure?“

Limpricht und Uslar selbst waren der Meinung, dass bei Bildung der Salze und Aether das Radical der Säure unberührt bleibe, und nur der Wasserstoff ausserhalb des Radicals durch Metall oder ein Alkoholradical vertreten werde, während in den Nitro- und Sulfoverbindungen das Radical selbst eine Veränderung erleide; letztere Verbindungen allein nennen sie gepaarte. In diesem Sinne betrachteten sie

die Sulfoessigsäure, $C_4 H_2 (S_2 O_4) \begin{smallmatrix} O_2 \\ H_2 \end{smallmatrix} \} O_4$,

die Sulfobenzoëssäure, $C_{14} H_4 (S_2 O_4) \begin{smallmatrix} O_2 \\ H_2 \end{smallmatrix} \} O_4$,

u. s. w. als gepaarte Verbindungen.

Für die Sulfobenzoëssäure suchten sie insbesondere darzuthun, dass sie das Radical $C_{14} H_4 S_2 O_6$ enthalte; dieselben Gründe, welche für das Vorhandensein des Radicals $C_4 H_3 O_2$ in der Essigsäure, des Radicals $C_4 H_5$ im Weingeiste sprächen, beanspruchten sie für die Annahme des Radicals $C_{14} H_4 S_2 O_6$ in der Sulfobenzoëssäure; man könne es zwar so wenig wie jene isoliren, aber man könne es an die Stelle des Wasserstoffes in die Typen einführen. (Ann. Chem. Pharm. Bd. 102, S. 259).

Im Wesentlichen damit übereinstimmend, äussert sich etwas später Mendius (Ann. Chem. Pharm. Bd. 103): „Entstehen durch Vereinigung einer organischen Verbindung mit einem anderen organischen oder anorganischen Körper von saurer Beschaffenheit oder neutrale, welche dem Typus Wasser angehören, so sind nach der Typentheorie nur folgende Fälle möglich: entweder sind die Radicale der beiden constituirenden Körper zu einem zusammengesetzten Radical zusammengetreten, oder das Radical des einen hat ganz oder theilweise den durch Metall vertretbaren Wasserstoff des anderen vertreten, d. h. es hat sich ein saures oder neutrales Salz gebildet. Nur für den ersten Fall passt der Ausdruck „gepaarte Säuren“

und ihr Begriff ist also bestimmt dahin festzustellen, dass es Säuren mit gepaarten, d. h. durch innige Verbindung von zwei einfacher gebildeten Radicalen sind.“

Gemäss dieser Begriffsbestimmung rechnet er zu den gepaarten Säuren folgende:

1. Die Nitro-, Chlor-, Brom- und Amidosäuren.
2. Die Säuren mit zwei organischen Säureradicalen, von denen es jedoch nur einzelne bis jetzt gebe.
3. Diejenigen, welche aus einer organischen und einer zweibasischen anorganischen Säure sich bilden, von denen nur die mit Schwefelsäure gepaarten bekannt seien.
4. Die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe und Alkohole entstehenden, denen sich vielleicht die Aminsäuren anreihen liessen.

Obwohl Typiker, so sind doch Limpricht und Mendius zu einer bestimmten Formulirung gekommen und unterscheiden sich darin sehr vortheilhaft von Gerhardt, dem „Reformator“, der die hier in Frage kommenden Verbindungen niemals klar überschaut hatte und deshalb sich genöthigt sah, Einschränkungen und Erweiterungen seiner Begriffsbestimmung in loser, real nicht begründbarer Form vorzunehmen.

Ich breche hier die Entwicklung des Paarungsbegriffes, so wie sie sich in der modernen Richtung gestaltete, ab, um dessen Ausbildung in der Berzelius'schen Schule darzulegen.

Ich muss hier gleich am Eingange hervorheben, dass der Paarungsbegriff bei Berzelius auch einem Nebenzwecke diene. Berzelius glaubte darin ein Mittel gefunden zu haben, die so unbequemen Substitutionserscheinungen auf eine der elektrochemischen Theorie gemässe Art deuten zu können. Es soll und muss betont werden, dass Berzelius in Verfolg dieser Nebenabsicht in der Anwendung des Paarungsbegriffes zu manchen Willkürlichkeiten gekommen ist, die seine Gegner zwar geschickt aber mit Hintansetzung dessen, was sie dem grossen Manne schuldeten, auszubeuten wussten. Was hier

über zu sagen war und ist, habe ich bereits an einem anderen Orte dargelegt *).

Wenn wir dies nun unumwunden zugeben, so müssen wir doch andererseits anerkennen, dass der Paarungsbegriff bei Berzelius sich sonst in durchaus logischer und sachgemässer Form entwickelte.

Bereits mehrere Jahre vorher als die Bezeichnung Paarung zum Gebrauch gelangte, hatte Berzelius, wie eingangs geschildert wurde, die hierher gehörigen Verbindungen gekennzeichnet und zusammengefasst; erst im Jahre 1841 gebrauchte er, um die bereits charakterisirte Verbindungsweise zu bezeichnen, das von Gerhardt zuerst angewandte Wort Paarung. Berzelius hatte es nicht für nöthig gefunden, nach einer anderen Bezeichnung zu suchen, weil — wie Blomstrand treffend bemerkt — er keinen Anlass hatte, durch das Einführen einer neuen Bezeichnung seinen Namen zu verherrlichen. Es war und ist nicht Sitte der classischen Richtung, gleiche Vorstellungen oder Begriffe mit verschiedenen Namen zu bezeichnen; meines Erachtens deshalb, weil dort der Aufstellung des Wortes die Bildung des Begriffes vorherzugehen pflegt und somit der Begriff selbst schon zu einer Art Uebung gelangt ist, ehe noch das Zeichen dafür gefunden wurde. Diese Art der Begriffs- und Wortbildung scheint mir die der inductiven Forschung allein entsprechende zu sein.

Nicht immer hat es so die moderne Richtung gehalten; sehr häufig war und ist hier das Wort fertig, während der Begriff noch in der Luft schwebt; ja nicht selten hat man gleichsam Nüancirungen des Begriffes, die man aber begrifflich nicht auszudrücken vermochte, durch verschiedene Worte unterschieden **).

*) Vergl. Heft II, Cap. 3. Bei Verweisungen auf die früheren Hefte ist unter Heft I stets verstanden: „Die Grundlage der modernen Chemie“ 1877; unter Heft II: „Die Entwicklung der modernen Chemie“ 1879.

**) Gerhardt bietet für diese Behauptung eine ziemliche Anzahl von Beispielen; ich erinnere nur an die Worte absolute und rationelle Constitution oder rationelle Constitution und Structur, wie man heute sagt.

Im Wesentlichen hat nun aber Berzelius den Begriff Paarung stets in der einmal gegebenen Weise beibehalten. In seinem Lehrbuche (V. Aufl., Bd. 1, S. 459) äussert er folgendes:

„Sehr viele Säuren können sich entweder mit zusammengesetzten Radicalen oder mit deren Oxyden, Chloriden u. s. w. auf eine solche Weise verbinden, dass die Säure dadurch nicht gesättigt wird, sondern sauer zu sein fortfährt und sich mit Basen verbinden kann, ohne dass sie sich, bei der Sättigung mit denselben, von dem Körper trennt, mit welchem sie vorher verbunden war, und welcher mit der Säure als Bestandtheil in die Salze eintritt. Wenn eine Säure eine solche Verbindung eingegangen ist, so hat sie dadurch gewöhnlich so veränderte Eigenschaften erhalten, dass weder die Säure selbst, noch ihre Salze der freien Säure und deren Salzen ähnlich sind. Solche Säuren nennen wir gepaarte Säuren und den mit der Säure verbundenen Körper den Paarling.

„Bei der Vereinigung einer Säure mit einer Basis muss angenommen werden, dass sich immer ein bestimmter und unveränderlich bleibender Punkt von dem Atom der Säure gegen einen eben so bestimmten Punkt der Basis richtet, woraus folgt, dass das Atom der Säure andere Punkte hat, an welche sich niemals eine Basis legt, wie als Axiom aus den elektrochemischen Ansichten folgt. Mitscherlich hat dabei die sehr wahrscheinliche Vermuthung aufgestellt, dass sich andere nicht basische Körper in Folge einer uns unbekannten Modification der Vereinigungskraft an einen oder mehrere von diesen Punkten legen können, mit oder ohne Umsetzung der relativen Lage der Grundatome der Säure, woraus dann folgen muss, dass diese nicht durch Basen verdrängt werden können, mit denen sich also die Säure frei verbindet, ohne die Verbindung mit ihrem Paarling aufzugeben. Dieser könnte dann von der Säure nur durch einen anderen Paarling, zu welchem die Säure ein grösseres Vereinigungsstreben

hätte, geschieden werden, wovon wir aber bis jetzt noch kein Beispiel haben.“

Die Säure, bei welcher man die meisten Beispiele von gepaartem Zustande kenne, sei die Schwefelsäure; aber auch von der Phosphorsäure, Salpetersäure und Oxalsäure seien ähnliche bekannt, und es sei wahrscheinlich, dass viele von den Säuren, welche zusammengesetzte Radicale enthalten, und welche man gegenwärtig als besondere und eigenthümliche Säuren auffasse, gepaarte Säuren wären, worin das Saure und mit Basen Verbindbare eine von den Säuren ist, welche in der organischen Natur am gewöhnlichsten vorkommen, z. B. Formylsäure, Acetylsäure, Tartrylsäure; über ihre Natur als gepaarte Säuren könne aber nichts bewiesen werden, weil der Paarling sich daraus nicht abscheiden lasse und dieselben Grundstoffe enthalte, wie die Säure selbst.

Wir werden nun sehen, dass diese ebenso schönen als weittragenden, einer Wurzel entsprossenen Folgerungen Berzelius' später von Kolbe, der von diesem Punkte aus die Entwicklung der Chemie weiter führte, auf das Glänzendste gerechtfertigt worden sind; ja Kolbe ist noch weit über das von Berzelius hier vorhergesehene Ziel hinausgeschritten und hat in logischer Fortbildung und Vertiefung des einen Grundgedankens den Zusammenhang der organischen Verbindungen mit den unorganischen in einer Weise begründet, die selbst Berzelius nur ahnen, aber nicht mit Bestimmtheit voraussehen konnte.

Ueber die Natur der Paarlinge bemerkt Berzelius, dass sie von verschiedener Art sein könnten, z. B. Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, oder von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, beide ohne Sauerstoff, Oxyde von zusammengesetzten Radicalen, sowie Sulfurete, Oxysulfurete, Chlorüre oder Oxychlorüre von solchen Radicalen. Ein Atom der Säure könne mit einem oder mehreren Atomen von dem Paarling verbunden sein und man habe Beispiele, dass sich ein Atom von dem Paarling mit 2 Atomen von der Säure verbinden könne.

Zuweilen sei es der Fall, dass eine gepaarte Säure ihre Sättigungscapacität unverändert beibehalte und dies sei das

12 Berzelius' letzte Auffassung des Paarungsbegriffes.

Gewöhnlichste; zuweilen sei dieselbe auf die Hälfte reducirt. Die eine Hälfte der Säure trete dann in den Paarling, verbunden mit einem organischen Oxyd als Basis, die sich aber durch stärkere unorganische Basen nur in erhöhter Temperatur und mit der Länge der Zeit abscheiden lasse; die Verbindung sei dann zu betrachten als ein saures Salz. Es kann aber auch die Hälfte der Säure zersetzt werden und ihre Grundstoffe könnten als Bestandtheile in den Paarling eintreten. Sehr selten sei in einer gepaarten Säure die Sättigungscapacität vergrößert; in diesem Falle sei der Paarling eine Säure, die ihr Vermögen, Basen zu sättigen, behalte, worauf dann die scheinbare Vergrößerung der Sättigungscapacität beruhe.

Man sieht, dass vieles, was Berzelius über gepaarte Verbindungen und Paarlinge mittheilt, Vermuthetes ist; der Entwicklung war in keiner Weise vorgegriffen; es waren derselben nur allgemeine Ziele gesteckt, die sich aber immer innerhalb des Grundgedankens der elektrochemischen Theorie bewegen. Berzelius hat kein Gesetz der Paarung, der Sättigungscapacität u. s. w. ausgesprochen: er konnte es der Sachlage nach nicht thun. Der wahre Naturforscher ist eben sehr oft in der Lage nur Vermuthetes, Hypothetisches oder Allgemeines angeben zu können. Ein wirkliches, ein nicht geträumtes Naturgesetz, kann er in den weitaus meisten Fällen nur dann formuliren, wenn er über eine Fülle wohl studirter Thatsachen gebietet, und auch dann ist es meist noch nothwendig, dass diese von den verschiedensten Gesichtspunkten aus beleuchtet werden; aber über eine solche Anzahl von Thatsachen hat man nicht zu verfügen, wenn man soeben erst dem Kreise der Erscheinungen näher getreten ist.

Dieser Umstand hat wohl auch mit beigetragen, die Berzelius'sche Paarungstheorie bei Solchen in Verruf zu bringen, die glauben, es müsse sich alles sofort in eine Formel oder Schablone bringen lassen und diese haben sich dann lieber an die kühnen Behauptungen Gerhardts gehalten, welche entweder

gar nicht oder nur sehr mangelhaft begründet waren, aber doch mit imponirender Sicherheit vorgetragen wurden.

Anmerkung.

Obwohl die Kritik Strecker's, insbesondere in so weit sie sich auf die Forschungsmethode Laurent's und Gerhardt's bezog, eine durchaus zutreffende war, so hat sie doch nur einen geringen Einfluss geübt. Dies war durch verschiedene Umstände bedingt. Laurent und Gerhardt fingen gerade an in die Mode zu kommen; Strecker, damals noch Assistent von Liebig und erst 26 Jahre alt, hatte selbst ausser einigen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Schweine- und Ochsgalle keine besonders hervorragenden Arbeiten ausgeführt. Das von ihm aufgestellte Gesetz der Paarung war zwar viel präciser gefasst; aber der eigentlichen Ursache der Paarung kam auch er nicht einen Schritt näher. Gesetze aber, die nicht als die Folge eines allgemein gültigen Princip's sich darstellen, haben überhaupt in den demonstrativen Naturwissenschaften einen nur beschränkten Werth; denn der Schwerpunkt der Forschung liegt immer in der Erkenntniss des ursächlichen Zusammenhanges. Blosser Gesetze sind in den demonstrativen Disciplinen nur das, was Gattungen, Familien u. s. w. in den descriptiven. Aber der Begriff der Gattung sagt so wenig etwas über die Ursache der Art aus, als das Naturgesetz über die Ursache der unter ihm zusammengefassten Thatfachen. Davon hatten freilich Dumas und Nachfolger keine Ahnung; denn ihnen ist ja thatsächlich die Chemie nur eine beschreibende Naturwissenschaft; das Ideal ihrer Forschung ist die Aufstellung eines „Gesetzes“, dessen Bestätigung sie in den Ausnahmen sehen! Wenn ich nun in dem Nachfolgenden die Details des Streites mittheile, so geschieht dies nur wegen des allgemeinen Werthes, den die Kritik Strecker's besitzt und besitzen wird.

Laurent und Gerhardt hatten gesagt:

„Unsere Definition von gepaarten Verbindungen ist ohne Zweideutigkeit. Wir nennen so die durch directe Vereinigung von zwei Körpern unter Austritt von Wasser entstehenden Verbindungen, welche fähig sind, beide Körper wieder zu erzeugen, wenn dieselben von Neuem die Elemente von Wasser aufnehmen. Hiernach sind die Amide, die Anilide, die Aetherarten gepaarte Verbindungen.“

„Folgendes ist das Gesetz der Sättigung, das in diesen Verbindungen stattfindet. Stellt man die Basicität der gepaarten Verbindung durch B dar, d. h. die des Aethers, des Amids, des Anilids; durch b und b' die Basicität der beiden Körper vor der Verbindung, d. h. die der Säure und des Alkohols, der Säure und des Ammoniaks etc.; drückt endlich 0, 1, 2, 3 . . . die Basicität eines neutralen Körpers, einer einbasischen, zweibasischen und dreibasischen Säure aus, so gelangt man zu dem allgemeinen Ausdruck:

$$B = (b + b') - 1$$

welcher, in die chemische Sprache übersetzt, sagt, dass eine einbasische Säure nur neutrale Aetherarten, neutrale Amide, und neutrale Anilide

liefert, aber weder saure Aetherarten, noch Amidsäuren, noch Anilidsäuren. Diese Formel sagt ferner, dass die zweibasischen Säuren allein (wie Oxalsäure, Schwefelsäure, Camphersäure) zu gleicher Zeit derartige neutrale, gepaarte Verbindungen geben können, sowie auch saure Aetherarten, Amidsäuren und Anilidsäuren; aber in diesen gepaarten Säuren ist die Sättigungscapacität um eine Einheit kleiner, als dieselbe in den zweibasischen Säuren vor der Paarung war. In der That stimmen alle unsere Versuche darin überein, dass die Anilide einbasisch sind, während die entsprechenden Säuren zweibasisch sind.

„Wir haben soeben gesagt, dass die Aetherarten gleichfalls solche gepaarte Verbindungen sind und folglich in dieselbe Kategorie wie die Amide und Anilide gehören. Kein Chemiker hat bis jetzt die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen Aetherarten und letzteren Körpern besteht, hervorgehoben, und doch ist sie in der That vorhanden. Die Analogie ist vollständig in der Zusammensetzung, der Bildungsweise, den Metamorphosen und nahezu in gewissen physikalischen Eigenschaften.“ (Ann. Chem. Pharm. Bd. 68, S. 43).

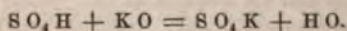
Strecker erwidert hierauf:

„Diese Definition ist, wie fast alle derartigen von Gerhardts und Laurent, wesentlich auf die chemische Formel der Körper basirt, während sich bloss durch die Eigenschaften das Vorhandensein einer gepaarten Verbindung nachweisen lassen sollte; ja bei vielen in der Natur vorkommenden Körpern, sowie bei manchen anderen in chemischen Processen erhaltenen, die offenbar mit den gepaarten Körpern, den Amidn, Aniliden, Aetherarten etc. in eine Classe gehören, ist man bis jetzt nicht im Stande gewesen, durch directes Zusammenbringen der zwei beim Zersetzen erhaltenen Körper, die gepaarte Verbindung wieder herzustellen, und man darf daher nach obiger Definition dieselben nicht in die Classe der gepaarten Verbindungen einreihen.

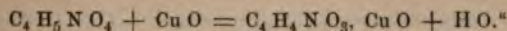
„Es ist daher nicht zu begreifen, mit welchem Rechte der Harnstoff (Carbamid), der Kohlensäureäther und die Anthranilsäure von Laurent und Gerhardt zu den gepaarten Verbindungen gerechnet werden, da dieselben sich nicht durch directe Vereinigung von Kohlensäure mit Ammoniak, Alkohol oder Anilin darstellen lassen.

„Auch manche Aetherarten, z. B. das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd, die sich durch Zusammenbringen von wasserfreien Säuren mit Aether, also ohne Austritt von Wasser darstellen lassen, gehören nach obiger Definition nicht zu der Classe der gepaarten Verbindungen.

„Dagegen vergessen Laurent und Gerhardt ganz die grosse Classe von Salzen, welche nach der angeführten Definition gleichfalls zu den gepaarten Verbindungen gerechnet werden müssten: sie lassen sich durch directe Vereinigung von zwei Körpern unter Austritt von Wasser darstellen und sie sind fähig unter Wasseraufnahme wieder beide Körper zu erzeugen:



„Aber nicht bloss die eigentlichen Salze, sondern fast alle Verbindungen überhaupt musste man hiernach zu den gepaarten rechnen; z. B. die Verbindung von Glycocol mit Kupferoxyd, welche man wohl nicht Salz nennen kann:



Bezüglich des von Gerhardt angegebenen algebraischen Ausdrucks bemerkt Strecker:

„Aus diesem allgemeinen Ausdruck lassen sich, wie Gerhardt und Laurent angeben, mehrere Folgerungen ziehen, z. B. die zweibasischen Säuren allein geben gepaarte Säuren. Da indessen diese Chemiker unter zweibasischen Säuren solche verstehen, welche gepaarte Säuren (Amidsäuren, Anilidsäuren etc.) geben, so bedurfte es keines weiteren Aufwandes von mathematischen Ausdrücken, um das in der Definition liegende nachzuweisen.

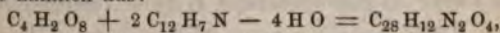
„Vergleichen wir nun aber die Richtigkeit der empirisch gefundenen Formel mit den Thatsachen, aus denen sie abgeleitet sein soll, so ergibt sich, dass sie nur zum Theil das Gefundene in sich fasst, mit einem anderen Theil aber in Widerspruch steht.“

Das letztere beweist nun Strecker an verschiedenen Beispielen; besonders zutreffend ist das, was er bei Berechnung der Basicität des Oxanilids bemerkt:

„Berechnet man endlich die Basicität des Oxanilids und der entsprechenden Verbindungen, so findet man dieselbe:

$$B = (2 + 0) - 1;$$

es entsteht nämlich aus:



worin $b = 2$; $b' = 0$ ist. Das Oxanilid aber ist ein neutraler Körper. Ich begreife vollkommen, dass es hier eine Aushülfe giebt, man braucht nur nochmals abzuziehen und das Gesetz stimmt mit der Beobachtung überein. Zuerst paart man ein Aeq. Anilin mit Oxalsäure, die Basicität ist hierauf $B = (1 + 0) - 1 = 1$; mit diesem Product lässt man nochmals Anilin sich paaren und da jedesmal 1 abgezogen wird, so berechnet sich die Basicität in Uebereinstimmung mit der Beobachtung: $B = (1 + 0) - 1 = 0$.

„Wir sehen demnach, dass der von Laurent und Gerhardt vorgeschlagene Ausdruck der Basicität gepaarter Verbindungen theilweise gar nicht mit den von diesen Chemikern selbst gefundenen Thatsachen übereinstimmt (Phtalanil, Succinanil etc.), theils nur durch eine ganz willkürliche, in der Formel selbst durchaus nicht begründete, Annahme in Uebereinstimmung mit den Versuchen gebracht werden kann.“

Strecker selbst ist der Ansicht, dass die Anzahl der ausgetretenen Wasseratome den grössten Einfluss auf die Sättigungscapazität der gepaarten Verbindung ausübt. Man finde die Basicität einer gepaarten Verbindung, wenn man von der Summe der Basicitäten der Componenten die halbe Anzahl der ausgetretenen Wasseräquivalente abziehe.

II.

Entwicklung des Paarungsbegriffes durch Kolbe und Frankland.

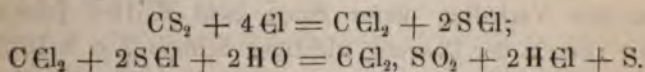
An die Paarungstheorie von Berzelius hat zunächst Kolbe angeknüpft; später gesellte sich ihm Frankland zu, mit dem er dann viele Jahre in gemeinsamem Wirken verbunden blieb*).

In einer 1845 erschienenen Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. Bd. 54, S. 145 — 188) hat Kolbe die Resultate seiner Untersuchungen bezüglich der Producte mitgetheilt, die man durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhält. Es handelte sich hier um die Synthese gepaarter Verbindungen aus Körpern von sehr einfacher Zusammensetzung; und da man bis jetzt gepaarte Verbindungen nur durch Zersetzung organischer Körper von meist complicirter Zusammensetzung mittelst kräftiger Agentien und unter Umständen erhalten hatte, die eine mehrfache Deutung zuließen, so drückte Kolbe am Eingange die Hoffnung aus, dass diese Verbindungen nicht ganz ohne Interesse für die Theorie der gepaarten Säuren sein werden; da über ihre Constitution kaum

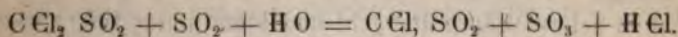
*) Kolbe war mit Frankland zusammen 1846 Assistent von Lyon Plaifair in London. Letzterem fühlt sich Kolbe noch heute zu lebhaftem Danke verpflichtet, da jener ihn für die Arbeiten eines Assistenten nur im beschränktesten Maasse in Anspruch nahm und ihm neben freier Zeit auch die Mittel des Laboratoriums zur Verfügung stellte, um die mit Frankland unternommenen Untersuchungen zu fördern. Vergl. „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie“ von H. Kolbe 1881, S. 8.

ein Zweifel bestehe, so könnten sie gewissermaassen als Prototypen jener Körperreihen angesehen werden.

Durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhielt Kolbe schwefligsaures Kohlensuperchlorid *), $\text{C Cl}_2 \text{ SO}_2$, eine Verbindung, die dreissig Jahre früher Berzelius und Marcet entdeckt hatten, die sie aber als eine Doppelverbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlorunterschwefliger Säure, auffassten. Kolbe gewann durch seine Deutung eine einfache Vorstellung von der Bildung dieser Verbindung. Es vereinige sich nämlich Chlor und Schwefelkohlenstoff in der Weise, dass Kohlensuperchlorid und Chlorschwefel entstehe, welch letzterer bei Gegenwart von Wasser augenblicklich zersetzt werde in schweflige Säure unter Bildung von Salzsäure und unter Abscheidung von Schwefel; die im Entstehungsmomente befindliche schweflige Säure verbinde sich dann mit dem im gleichen Zustande sich befindenden Kohlensuperchlorid:



Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine weingeistige Lösung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids erhielt Kolbe schwefligsaures Kohlenchlorid, eine Verbindung von so leicht veränderlicher Art, dass sie nicht analysirt werden konnte; ihre Formel C Cl SO_2 erschloss er aus der Art ihrer Bildung und ihrer Zersetzungsproducte:



Durch Einwirkung von Chlorgas auf schwefligsaures Kohlenchlorid erzeugte sich das ursprüngliche schwefligsaure Kohlensuperchlorid wieder; aus diesem konnte ersteres auch erhalten werden durch die reducirende Wirkung von Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür oder Wasserstoff im status nascens.

*) Jetzt von Kolbe Trichlormethylsulfonchlorid: $\text{CCl}_3 \text{ SO}_2 \text{ Cl}$, genannt; vergl. „Kurzes Lehrbuch der Chemie“, II. Theil von H. Kolbe, S. 595.

Das Kalisalz einer dritten Verbindung stellte Kolbe dar, indem er schwefligsaures Kohlensuperchlorid mit Kalilauge bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Neutralisation digerirte. Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab die Formel $\text{KO} + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{S}_2\text{O}_5$. Da ausser diesem Salze nur noch Chlorkalium bei der Reaction sich bildete, so verlief dieselbe nach folgender Gleichung:

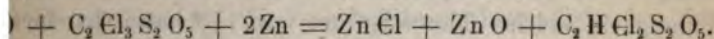


Die freie Chlorkohlenunterschwefelsäure*), $\text{HO} + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{S}_2\text{O}_5$, wurde erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure. Dieselbe schmolz bei 130°C ., kochte über 160°C ., wobei sie sich aber zum grössten Theil zersetzte; sie vertrug anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Chromsäure, ohne verändert zu werden und trieb alle flüchtigeren unorganischen Säuren, selbst die Salzsäure aus ihren Verbindungen aus. Insbesondere aus dem chemischen Verhalten dieser Säure zieht Kolbe folgenden für die Theorie der Paarung wichtigen Schluss (l. c. S. 156):... diese Säuren sind sehr geeignet, „den chemischen Werth der Paarlinge in Bezug auf die gepaarte Säure in ein klares Licht zu stellen. Wir sehen darin die Unterschwefelsäure durch Paarung mit ganz indifferenten Körpern einen Grad von Beständigkeit und Vereinigungskraft erlangen, welche sie den stärksten unorganischen Säuren an die Seite zu setzen uns berechtigt. Während die Unterschwefelsäure für sich so leicht in Schwefelsäure übergeht und schon unter 100° zersetzt wird, verträgt sie in Verbindung mit jenen Paarlingen eine Temperatur, welche meist 140° überschreitet und ist auf nassem Wege durch keines auch der kräftigsten Oxydationsmittel zu oxydiren“.

*) Die Chlorkohlenunterschwefelsäure gehört — wie sie Kolbe jetzt nennt — zu den Sulfonsäuren. Sie ist eine einbasische Säure, von der Schwefelsäure in der Weise ableitbar, dass man sich ein Atom Hydroxyl durch Trichlormethyl ersetzt denkt; sie ist also Trichlormethylsulfonsäure. $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OH}$, vergl. Kolbe, Lehrbuch etc., S. 595.

„Diese gepaarten Säuren zeigen ferner darin ein merkwürdiges Verhalten, dass in dem Paarling ein Austausch der Elemente, nämlich des Chlors gegen Wasserstoff vor sich geht, bei der Unterschweifelsäure weder ihren sauren Charakter verliert, noch ihre Sättigungscapacität ändert. Sie schliessen in dieser Hinsicht eng an die Chloressigsäure und Essigsäure an, und leiten auf eine Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen, welche vielleicht auch auf viele andere organische Säuren Anwendung findet.“

Metallisches Zink löste sich in Chlorkohlenunterschweifelsäure ohne Wasserstoffentwicklung auf; die Lösung enthielt Chlorkaliumchlorid und das Zinksalz einer neuen Säure, der Chlorformylunterschweifelsäure, $\text{HO} + \text{C}_2\text{HCl}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Bezüglich ihrer Eigenschaften, insbesondere ihrer Nicht-Flüchtigkeit verhielt sich diese Säure fast wie die Chlorkohlenunterschweifelsäure.

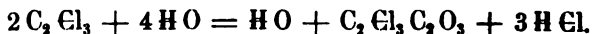
Durch fortschreitende Einwirkung von nascirendem Wasserstoff erhielt Kolbe aus der Chlorformylunterschweifelsäure Chlorelaylunterschweifelsäure, $\text{HO} + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClS}_2\text{O}_3$.

Den Beschluss dieser Reihe machte die Methylunterschweifelsäure, $\text{HO} + \text{C}_2\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_3^*)$, welche kein Chlor mehr enthielt, sondern einen Kohlenwasserstoff, der dem Chlorkohlenstoff der Chlorkohlenstoffunterschweifelsäure entsprach und die Zusammensetzung des Methylradicals hatte. Kolbe hatte diese Säure direct aus dem chlorkohlenstoffunterschweifelsauren Kali dargestellt, indem er durch eine Lösung derselben den Strom einer zweipaarigen Bunsen'schen Zinkkohlenkette leitete; besonders merkwürdig hebt er hervor, dass bei Anwendung dieser sauren Lösung des Salzes der Austausch des Chlors gegen Wasserstoff nur bis zur Bildung der Chlorelaylunter-

*) Jetzt Methylsulfonsäure genannt, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$; während die Chlorformylunterschweifelsäure als Dichlormethylsulfonsäure, die Chlorelaylunterschweifelsäure als Monochlormethylsulfonsäure aufgefasst wird; vergl. Kolbe, Lehrbuch etc., S. 596.

schwefelsäure fortschreitet, während bei Gegenwart von freiem Alkali derselbe bis zum vollständigen Ersatz des Chlors durch Wasserstoff sich fortsetzt.

Hieran schliesst sich noch die Synthese der Chlorkohlenoxalsäure — der Chloressigsäure Dumas' —, $\text{HO} + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{C}_2\text{O}_3$, welche Kolbe gelang, indem er Kohlenchlorid unter einer Wasserschicht der Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlichte aussetzte; er stellte sich vor, dass das hierbei entstehende Kohlensuperchlorid, C_2Cl_3 , im Momente der Entstehung bei Gegenwart von Wasser eine Zersetzung erfahre, die der analog sei, welche die Chloride von Wismuth, Antimon u. s. w. erleiden; der Versuch bestätigte diese Voraussetzung: neben einer grossen Menge von Kohlensuperchlorür erhielt Kolbe eine saure Flüssigkeit, welche Chloressigsäure war. Es hatte sich hierbei ein Atom Kohlensuperchlorür im Entstehungsmomente mit 3 Atomen Wasser in Salzsäure und Oxalsäure zerlegt, welche letztere mit einem zweiten Atom Kohlensuperchlorür zu der gepaarten Verbindung zusammentritt:



Selbstverständlich war diese Folgerung nur möglich unter Annahme der Berzelius'schen Schreibweise, ist aber innerhalb dieser vollständig correct. Würde Kolbe damals die jetzt gebräuchlichen Atomgewichte, d. h. die Berzelius'schen mit Auflösung des Doppelstriches — angewendet haben, so wäre er schwerlich zu dieser Folgerung gekommen. Es ist dies ein Beweis, dass unsere Combinationen ganz wesentlich beeinflusst werden durch unsere Vorstellungen vom Atom- und Moleculargewicht. Und da man also bei Atomgewichtsanahmen, die wir heute als unrichtig bezeichnen, zu ganz wichtigen und schönen Resultaten gekommen ist, so thun wir Unrecht, wenn wir diesen Annahmen einen allzu grossen Werth beilegen.

Würden wir heute eine durchgreifende Veränderung unserer Atomgewichte vornehmen und dieser gemäss neue sogenannte rationelle Formeln, wie sie z. B. Laurent und

Gerhardt vorgeschlagen hatten, construiren, so würden wir ohne Zweifel ganz neue Beziehungen entdecken, die wiederum die Entdeckung einer grossen Anzahl von Verbindungen im Gefolge hätten; es ist das ein Grund anzunehmen, dass die Zukunft der Chemie nicht der Entdeckung neuer Verbindungen allein gehört. Da aber die Herstellung von Verbindungen stets einen Haupttheil der chemischen Forschung bilden wird, so ist eben darauf zu sehen, dass eine rationelle Formel mehr ausdrücke, als einen bloss algebraischen Werth, dass sie insbesondere sich auf die chemische Natur des Productes beziehe. In der Berzelius'schen Schule war diese Richtung von vornherein vorgezeichnet, denn sie erkannte an, dass die Natur der Atome die Natur der Verbindungen beherrsche; getragen von dieser Grundanschauung erhob sie sich über das rein Schematische, was an und für sich in einer Formel liegt und liegen muss, ihre rationellen Formeln athmen deshalb Geist und Leben. Die moderne Chemie aber, welche die Natur der Atome leugnete, und in ihnen nur Zahlenwerthe erblickte, konnte es demgemäss auch nur zu blossen schematischen Beziehungen bringen, und musste schliesslich zu einem Formelspiel herabsinken.

Die Analogie, welche sonst zwischen der Chlorkohlenoxalsäure und der Chlorkohlenunterschwefelsäure stattfindet, fand Kolbe auch bezüglich des Verhaltens der beiden Säuren zu nascirendem Wasserstoff bestätigt. Melsens hatte einige Zeit vorher mitgetheilt, dass man die Chloressigsäure mittelst Kaliumamalgam in Essigsäure zurückführen könne. Kolbe stellt nun weiter fest, dass diese Rückbildung nur dann stattfinde, wenn die Gewichtsmengen des Kaliums und der Chlorkohlenoxalsäure in dem Atomverhältnisse 6:1 ständen.

„Wenn die Quantität des angewandten Kaliums“ sagt Kolbe, „bedeutend geringer ist, etwa nur die Hälfte der erforderlichen Menge beträgt, so wird man vergebens Essigsäure unter den Zersetzungsproducten suchen. Der Grund dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dass sich aus der Chlorkohlenoxalsäure zunächst die der Chlorformyl- und Chlorelayl-

unterschwefelsäure entsprechenden Glieder, nämlich Chlorformyl- und Chlorelayloxalsäure erzeugen, welche erst durch fortgesetzte Einwirkung des Wasserstoffs in Essigsäure übergehen.“

Die Bildung der Essigsäure aus Chloressigsäure bewerkstelligte dann Kolbe auch mittelst des galvanischen Stromes; die Bedingungen waren genau die, welche bei Erzeugung der Methylunterschwefelsäure aus Chlorkohlenunterschwefelsäure beobachtet wurden.

Fasse man nun die mitgetheilten Beobachtungen über die Bildung der Chlorkohlenoxalsäure und der Essigsäure zusammen, so ergebe sich daraus die interessante Thatsache, dass die Essigsäure, welche man bisher nur als Oxydationsproduct organischer Stoffe gekannt habe, durch Synthese fast unmittelbar aus ihren Elementen erhalten werden könnte. „Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chlorkohlenoxalsäure sind die Glieder, welche in Verbindung mit Wasser den Uebergang des Kohlenstoffs in Essigsäure ermitteln. Gelänge es einmal die Essigsäure in Alkohol zurückzuführen und aus letzterem Zucker und Amylum wieder zu gewinnen, so wären wir offenbar im Stande, diese allgemeinen Bestandtheile des Pflanzenreiches auf sogenanntem künstlichen Wege aus ihren entferntesten Bestandtheilen zusammenzusetzen.“

Man sieht, dass auch der Ideengang Kolbe's direct dem entgegengesetzt ist, der Gerhardt zur Aufstellung seiner Verbrennungsleiter*) führte. Kolbe ist demnach der Vater der aufsteigenden Synthese und er ist es dadurch geworden, dass er sich zu den Berzelius'schen Ideen von dem Zusammenhange der organischen Natur mit der unorganischen bekannte. Wenn nun heute diese Synthese in den Händen der experimentirenden Chemiker eine so grosse Wichtigkeit erlangt hat, so verdanken wir dies Kolbe und Berzelius und nicht Gerhardt, dem diese schöne Idee eine Chimäre war.

*) Vergl. Heft II, S. 88 u. f. der „Entwicklungsgesch. d. modern. Chem.“

Bezüglich der Ansicht Berzelius', dass die Essigsäure eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure sei, bemerkt Kolbe:.... „sie wird durch die Existenz und das analoge Verhalten der beschriebenen gepaarten Unterschweifelsäuren auf eine überraschende Weise unterstützt, und wie mir scheint, aus dem Bereich der blossen Hypothese zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit erhoben. Denn wenn anders die Chlorkohlenoxalsäure eine der Chlorkohlenunterschweifelsäure entsprechende Zusammensetzung hat, so müssen wir das der Methylunterschweifelsäure correspondirende Glied, die Essigsäure, gleichfalls für eine gepaarte Säure halten und als Methyloxalsäure nach der Formel: $C_2 H_3 C_2 O_3$ zusammengesetzt betrachten.“

Seine Stellung zu der in Aufnahme kommenden Substitutionstheorie Dumas' nimmt Kolbe in folgenden Worten: „Die obigen Thatsachen stehen in einer gewissen Beziehung zu der neueren Substitutionstheorie und scheinen dieselbe auf den ersten Anblick mit neuen Beweisgründen kräftig zu unterstützen. Es lässt sich nicht in Abrede stellen, und die neueste ausgezeichnete Untersuchung von Hofmann über die chlorhaltigen organischen Basen setzt es ausser Zweifel, dass in gewissen organischen Verbindungen ein Austausch von Wasserstoff gegen Chlor und umgekehrt stattfinden kann, ohne dass die Verbindung ihre generellen Charaktere verliert. Aber ehe man daraus auf Kosten der herrschenden Theorie ein neues allgemeines Gesetz entwickelt, verdienen die wenigen bis jetzt beobachteten Fälle, welche als entscheidend angesehen werden könnten, von allen Seiten gehörig erwogen und auch aus einem andern Gesichtspunkte betrachtet zu werden.“

Dieser kritischen Aeusserung Kolbe's ist noch folgende an die Seite zu setzen:

„Zu welchen Widersprüchen sogar das Gesetz der Erhaltung der Typen führt, beweist die Bildung des Kohlensuperchlorids aus Schwefelkohlenstoff. Offenbar gehören Schwefelkohlenstoff, CS_2 , und Methylchlorür, $C_2 H_3 Cl$, verschiedenen

Typen an, und es können daher jenem Gesetze zufolge die Endproducte der Einwirkung des Chlors auf die genannten Verbindungen, Kohlsuperchlorid, C Cl_2 , und Regnault's éther hydrochlorique perchloruré, $\text{C}_2 \text{Cl}_4$, nicht identisch, sondern nur isomere Körper sein. Die Erfahrung widerspricht dieser Folgerung auf das Bestimmteste; denn ich habe im Vorhergehenden gezeigt, dass das Kohlsuperchlorid alle Eigenschaften jenes éther hydrochlorique perchloruré theilt.“

Dieser Einwurf wäre heute nicht mehr stichhaltig; damals war er aber vom Standpunkte Kolbe's berechtigt, da derselbe Wasserstoff und Chlor nach der Auffassung Berzelius' als Doppelatome einführte.

Was die bei den obigen gepaarten Säuren beobachteten Substitutionen betreffe, so fänden sie in der Thatsache eine einfache Erklärung, dass verschiedene, wahrscheinlich isomorphe Verbindungen sich als Paarlinge ein und derselben Säure vertreten könnten, ohne dass dadurch die sauren Eigenschaften des gepaarten Körpers eine wesentliche Veränderung erleiden. Solche isomorphe Verbindungen seien vielleicht Kohlsuperchlorür, Formylsuperchlorür, Elaylchlorür und Methyl, und es wäre bekannt, dass wir einige derselben ebensowohl im freier Zustande wie in gepaarter Verbindung mit Unterschwefelsäure oder Oxalsäure in einander überzuführen vermöchten.

Ich habe geglaubt, dieser Abhandlung Kolbe's, welche man noch seinen Erstlingsarbeiten zuzählen darf, eine erschöpfende Darstellung widmen zu müssen, da sie schon die ganze Richtung und Haltung erkennen lässt, welche später seinen Namen begründeten. Mit dem Anschlusse an Berzelius mit dem er die unerlässliche Continuität der Entwicklung wahrt, legt Kolbe schon hier das Fundament seines eigenen Systems, welches selbst man wiederum nur als eine Erweiterung und Vertiefung des Berzelius'schen mit Hinzuziehung der Substitutionerscheinungen betrachten darf. Diese klare, in sich geschlossene, nur an der Hand der Thatsachen sich stetig erweiternde Auffassung ist es allein, durch welche die Natur

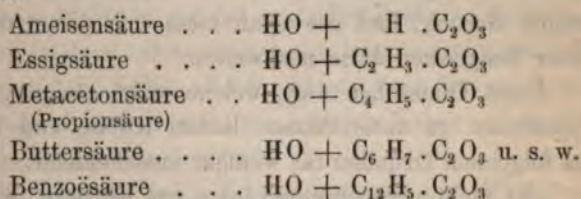
wissenschaften berechtigt erscheinen, für ihren Inhalt objective Anerkennung zu fordern.

Es scheint mir eine höchst bedeutsame Thatsache, dass ein, zwar kleiner, Kreis von Philosophen es heute unternimmt, die Grundlagen der Philosophie durch methodisch erworbene Erkenntnisse sicher zu stellen; diese Richtung findet es als charakteristisch, dass bei einer nicht wissenschaftlichen Behandlung die philosophischen Probleme in jedem Kopfe neu ansetzen *).

Von Seite der Naturwissenschaften liefert die Entwicklungsgeschichte der classischen und modernen Chemie den Beweis für das Zutreffende dieser Behauptung nach beiden Richtungen hin.

Seine so gewonnene Einsicht in die Natur und Constitution der Verbindungen begründet und erweitert Kolbe durch eine andere Untersuchung, welche er mit E. Frankland ausführte und veröffentlichte; dieselbe führt den Titel: Ueber die chemische Constitution der Säuren der Reihe $(C_2H_2)_nO_4$ und der unter dem Namen „Nitrile“ bekannten Verbindungen; sie ist erschienen 1848 Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 288—304 **).

Am Eingange derselben sprechen beide Forscher es aus, dass alle die der Essigsäure verwandten Säuren sowie die Benzoessäure eine der Methyloxalsäure ähnliche Constitution besitzen, also



Betrachte man die Formel: $\text{HO} + \text{H} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$ als den wahren Ausdruck der rationellen Zusammensetzung, so erkläre sich die

*) Vergl. „System der kritischen Philosophie“ von Carl Göring 1874, welches ich hiermit jedem nach wahrer Einsicht Verlangenden angelegentlich empfehlen möchte.

**) Siehe Beilage zu diesem Capitel.

Umwandlung des ameisensauren Ammoniaks bei höherer Temperatur in wasserhaltige Blausäure ohne alle Schwierigkeit aus dem Verhalten des oxalsauren Ammoniaks, welches beim Erhitzen in Cyan und Wasser zerfalle. Der Paarling H der Ameisensäure nehme an der Zersetzung keinen weiteren Antheil, als dass er sich mit dem neugebildeten Cyan zu Cyanwasserstoffsäure vereinige.

Für die von Fehling beobachtete Bildung des Benzoënitrls aus benzoësaurem Ammoniak zeige sich die Auffassung der Benzoëssäure als Phenylloxalsäure $\text{HO} + \text{C}_{12}\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{O}_3$ am meisten günstig, während man das Benzoënitrl selbst als die Cyanverbindung des Phenylradicals, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cy}$, aufzufassen habe. Dagegen sei die alte Formel des Benzoënitrls, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}$, damit unverträglich; denn dass ein Radical $= \text{C}_{12}\text{H}_5$ ohne weiteres in ein kohlenstoffreicheres Radical C_{14}H_5 übergehe, sei ein in der Geschichte der organischen Chemie beispielloser Fall.

Fehling, der auf die Analogie im Verhalten des ameisensauren und benzoësauren Ammoniaks aufmerksam gemacht habe, würde auch das Benzoënitrl als eine Cyanverbindung angesehen haben, wenn es sich nicht in wesentlichen Beziehungen von der Cyanwasserstoffsäure unterschiede. Diese sei eine Säure, in allen Verhältnissen in Wasser löslich, höchst giftig, gebe mit Eisenoxydoxydulsalzen Berliner Blau u. s. w.; jenes aber sei ganz indifferent, besitze einen angenehmen ätherartigen Geruch, und das Cyan lasse sich direct durch keines seiner Reagentien darin nachweisen.

Diese Thatsachen nun, welche nicht geeignet seien, ihre Hypothesen zu unterstützen, halten Kolbe und Frankland aus folgenden Gründen für weniger entscheidend:

„Es giebt nämlich eine Classe von Körpern, die einfachen Aether, welche zu den correspondirenden Wasserstoffverbindungen in nahezu demselben Verhältnisse stehen, wie das Benzoënitrl zur Cyanwasserstoffsäure. Chloräthyl und Chlorwasserstoffsäure sind zwei Chlorverbindungen analoger Radicale, deren Eigenschaften nicht abweichender gedacht werden können. Die Eigenthümlichkeit des Chloräthyls, sein Chlor nicht

an Silber abzugeben, wenn die Lösungen beider vermisch werden, erinnert zu sehr an das erwähnte paradoxe Verhalten des Cyanphenyls, als dass man nicht vermuthen sollte, auch im Cyanäthyl werde das Cyan sich durch die gewöhnlichen Reactionen nicht unmittelbar zu erkennen geben.“

Ich halte diese Stelle deshalb für wichtig, weil sie recht schön zeigt, dass Kolbe und Frankland zu ihren umfassenden, grundlegenden, nicht an der Aussenseite hängen bleibenden Aufstellungen durch kritisches Denken gekommen sind. Sie begnügen sich nicht in einseitiger Weise etwas zu formuliren, sondern in ihrem Geiste erheben sich zugleich die Einwürfe, welche geltend gemacht werden könnten und sie sind bemüht, dieselben auch sofort zu würdigen. Wer darauf Werth legt, den möchte ich auch noch aufmerksam machen, dass hier der

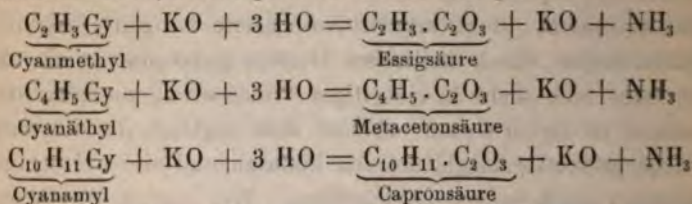
Typus $\left. \begin{array}{c} H \\ Cl \end{array} \right\}$ mit genügender Deutlichkeit hervorgehoben ist; nur verhindert eben das kritische Denken denselben in so äusserlicher, mechanischer Form geltend zu machen, wie es nachmals von den Typikern geschehen ist; der Unterschied des Radicals H und des Radicals C_4H_5 fällt Kolbe und Frankland sofort in die Augen und die Analogie bleibt deswegen eine nur beschränkte. Es ist deshalb vollständig falsch zu behaupten, Kolbe und Frankland seien Typiker; die Typiker haben niemals gegen die Einheit des Typus den Unterschied der Natur der Radicale geltend gemacht; deshalb ist auch die Einheit der letzteren stets eine todte, mechanische geblieben. In dem Sinne, in welchem Frankland und Kolbe Typiker sind, ist es aber auch Berzelius, wie ich früher an einer anderen Stelle nachgewiesen habe*).

Ich fahre nach dieser Erläuterung mit den Worten der Abhandlung fort:

„Nachdem wir uns durch einen Versuch von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugt hatten, schien es uns weniger zweifelhaft, dass das Cyanäthyl und überhaupt die

*) S. Heft II, S. 142, der „Entw. der mod. Chem.“

Cyanäther mit dem Cyanphenyl auch in anderen Beziehungen übereinstimmen würden, und wir vermutheten, dass, wie das Cyanphenyl in Phenyloxalsäure übergeht, auch das Methyl-, Aethyl- und Amylcyanür sich unter gleichen Verhältnissen beziehungsweise in Methyl-, Aethyl- und Amyloxalsäure d. h. in Essigsäure, Metacetonsäure und Capronsäure würde verwandeln lassen, wie folgendes Schema anzeigt:



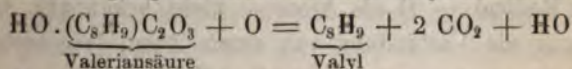
„Unsere Versuche*) haben jene Vermuthung auf eine überraschende Weise bestätigt. Die Umwandlung des Cyanäthyls und Cyanamyls in Metacetonsäure und Capronsäure geht so leicht und vollständig von Statten, dass man sich dieser Methode zur Darstellung der beiden so seltenen Säuren mit Vortheil bedienen kann.“

Diese Resultate liessen nun eine grosse Vereinfachung der Hypothesen bezüglich der organischen Radicale zu, insofern sie der Nothwendigkeit überhoben, in jeder einem Alkohol zugehörigen Säure ein besonderes Radical anzunehmen. Anderseits sei nicht zu verkennen, dass unsere Begriffe von den Functionen der organischen Radicale bedeutend erweitert würden. Denn darin, dass das Methyl, Aethyl und Amyl analog den elektropositiven unorganischen Elementen sich mit den negativen nicht metallischen Körpern zu Oxyden, Sulfiden, Haloidsalzen vereinigten, auch noch mit Oxalsäure, Unterschwefelsäure und selbst mit neutralen Körpern gepaarte Verbindungen eingingen, beurkunde sich eine Vielseitigkeit der Eigenschaften, welche den einfachen unorganischen Radicalen völlig fremd sei.

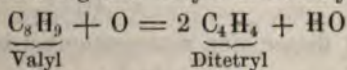
*) Erwähnenswerth dürfte es auch sein, dass Kolbe und Frankland zur Ausführung ihrer Untersuchungen hier zum ersten Male den Rückwärtskühler in Anwendung bringen.

Diese Ansicht von der Constitution der Essigsäure und ihrer Homologen fand dann durch Kolbe's „Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen“ (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 69, S. 257 — 294) eine weitere Bestätigung. Mittelst des elektrischen Stromes erhielt Kolbe aus dem valeriansauren Kali einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_8H_9 , den er als Valyl (jetzt Butyl) bezeichnete; ferner einen sauerstoffhaltigen Körper, das Valyloxyd, C_8H_9O (Butyläther), und schliesslich einen Kohlenwasserstoff, welcher mit der von Faraday entdeckten, von Berzelius Ditetryl genannten Verbindung, C_4H_4 (Butylen), übereinstimmte. Da die Ausscheidung des Valyls an dem Sauerstoffpole vor sich ging, so erklärte Kolbe die Bildung des Valyloxyds durch Annahme einer partiellen Oxydation des ersteren. In dem „rohen“ Oele, welches durch Elektrolyse erhalten wurde, war jedoch das Valyloxyd nicht frei vorhanden, sondern als valeriansaures Valyloxyd. Der frei werdende Kohlenwasserstoff sei gleich dem valeriansauren Valyloxyd ein secundäres Zersetzungsproduct des Valyls, dadurch entstanden, dass der mit dem Valyl am positiven Pole frei werdende Sauerstoff diesem 1 Aeq. Wasserstoff entziehe, wobei 1 Aeq. Valyl in 2 Aeq. Ditetrylgas und 1 Aeq. Wasser zerfalle. Die oxydirende Wirkung des im Kreise des galvanischen Stromes sich ausscheidenden Sauerstoffs bringe demnach in der Auflösung des valeriansauren Kalis dreierlei Erscheinungen hervor:

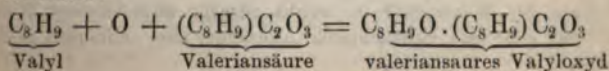
- 1) die Zerlegung der Säure selbst in Valyl und Kohlensäure:



- 2) die Umwandlung des Valyls in Ditetrylgas und Wasser:



- 3) eine directe Oxydation des Valyls zu Valyloxyd, welches letztere im Entstehungsmomente sich dann mit freier Valeriansäure verbinde:



Ein im wesentlichen analoges Resultat gewann Kolbe bei der Elektrolyse der Essigsäure.

In seinen Untersuchungen über die organischen Radicale (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, S. 171 u. Bd. 74, S. 41 — 70) erhielt Frankland durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl einen Kohlenwasserstoff, dem er die Formel C_4H_5 ($C = 6$) beilegte; auf gleiche Weise isolirte er aus dem Jodamyl den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{11}$. Diese beiden Verbindungen betrachtete Frankland als die freien Radicale Aethyl und Amyl, analog der Auffassung Kolbe's, der die durch Elektrolyse erhaltenen Kohlenwasserstoffe C_2H_3 und C_8H_9 als die freien Radicale Methyl und Valyl ansah. Nach unserer heutigen, aus der Moleculartheorie hervorgehenden Auffassung, wonach wir weder freie einfache noch freie zusammengesetzte Radicale annehmen, müssen wir die von Frankland vorgeschlagenen Formeln, mit Berücksichtigung der Verdoppelung des Atomgewichtes vom Kohlenstoffe, für Aethyl C_4H_5 in $(C_2H_3)_2$ oder $C_2H_3\}$ und für Amyl $C_{10}H_{11}$ in $(C_5H_{11})_2$ oder $C_5H_{11}\}$ umändern. Die Formeln, welche Kolbe dem Methyl C_2H_3 und dem Butyl C_8H_9 ertheilte, repräsentiren zwar ein Molekül dieser Radicale, aber nach Auflösung des Doppelstriches für Wasserstoff schreiben wir auch hier $(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ und $(C_4H_9)_2 = \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}$.

Diese Auffassung ist ganz analog der, welche wir heute über den freien Wasserstoff haben: auch hier ist uns das freie einfache Radical — H als Atom — nicht bekannt*), sondern immer nur die Verbindung von einem Atom Wasserstoff mit einem Atom Wasserstoff, also H_2 oder $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$.

Die Isolirung dieser vier zusammengesetzten Radicale der Alkoholreihe schliesse nun, bemerkt Frankland, jeden Zweifel an ihrer wirklichen Existenz aus, und liefere einen vollständigen

*) Dass der Wasserstoff im status nascens atomistischer Wasserstoff sei, ist zwar eine sehr einleuchtende Annahme, aber immerhin noch keine Thatsache.

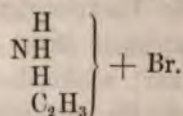
und befriedigenden Beweis von der Richtigkeit der von Berzelius und Liebig vor 15 Jahren angenommenen Theorie. Diese Radicale zeigten im freien Zustande, wie man aus dem Verhalten ihrer Verbindungen hätte vorhersagen können, die grösste Aehnlichkeit mit Wasserstoff und den edlen Metallen; wie diese seien sie im unverbundenen Zustande fast ganz indifferent und widerständen den stärksten oxydirenden Einflüssen, während sie im status nascens leicht von einer Verbindungsweise in eine andere übergingen; die Zusammensetzung der Dämpfe dieser Verbindungen sei immer derjenigen des Wasserstoffs vollkommen analog:

| 1 Vol. | H | verbindet sich mit | $\frac{1}{2}$ Vol. O | zu | 1 Vol. Wasserdampf |
|--------|----------------|--------------------|----------------------|------|----------------------|
| 1 " | C_2H_3 | " " | $\frac{1}{2}$ " | O " | 1 " Methoxyddampf |
| 1 " | C_4H_5 | " " | $\frac{1}{2}$ " | O " | 1 " Aethoxyddampf |
| 1 " | $C_{10}H_{11}$ | " " | $\frac{1}{2}$ " | O " | 1 " Amyloxyddampf |
| 1 " | H | " " | 1 " | Cl " | 2 " HCl |
| 1 " | C_2H_3 | " " | 1 " | Cl " | 2 " C_2H_3Cl |
| 1 " | C_4H_5 | " " | 1 " | Cl " | 2 " C_4H_5Cl |
| 1 " | $C_{10}H_{11}$ | " " | 1 " | Cl " | 2 " $C_{10}H_{11}Cl$ |

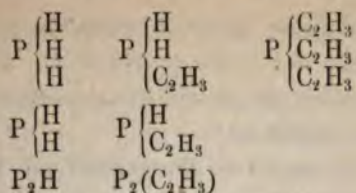
Die Analogie dieser zusammengesetzten Radicale mit Wasserstoff sei so gross, dass selbst ihre Haloidverbindungen die nächsten Beziehungen zu den Wasserstoffsäuren zeigten; wenn sie aber z. B. nicht Lackmuspapier rötheten, so rühre dies nur von der Unlöslichkeit dieses Farbstoffes in den bezüglichen Flüssigkeiten her; vollkommen trockene Jodwasserstoffsäure zeige auch nicht die mindeste Röthung. Man könne weiter einwerfen, dass wässrige Chlor- und Jodwasserstoffsäure Zink bei gewöhnlicher Temperatur schnell auflösten, während die Jodüre von Aethyl und Methyl dies nur bei erhöhter Temperatur bewirkten. Frankland findet nun, dass vollkommen trockener Chlorwasserstoff Zink bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls unverändert lässt. Erst bei 100° fand Einwirkung statt und selbst dann hörte sie fast ganz auf, nachdem die Oberfläche des Metalls sich mit dem Chlorid bedeckt hatte, obgleich die Temperatur dann bis zum Schmelzen erhöht wurde. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reihe von Körpern von Zink zersetzt werden, scheine im umgekehrten Verhältniss zu

dem Atomgewicht der elektropositiven Gruppe zu stehen, oder mit anderen Worten, der elektronegative Charakter der Verbindung nehme mit der Zunahme des Atomgewichtes ab; so werde Jodwasserstoff bei 100°, Jodmethyl bei 150°, Jodäthyl bei 150° bis 160°, Jodamyl nur sehr schwer bei 190° durch Zink zersetzt. Die Ursache dieser Erscheinung liege zum Theil in der abnehmenden Löslichkeit des Jodzinks in der umgebenden Flüssigkeit; eine in analoger Beziehung abnehmende Zersetzbarkeit constatirt Frankland bei Einwirkung des Lichtes.

Auch die Untersuchungen Hofmann's über die organischen Basen (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73, S. 91) überzeugten Frankland von dem Charakter jener Verbindungen als Wasserstoffsäuren. Denn Hofmann habe gezeigt, dass die Vereinigung derselben mit Ammoniak und Anilin mit einer Kraft vor sich gehe, die nur durch die der entsprechenden Wasserstoffsäuren übertroffen werde. Die entstandene Verbindung deutet Frankland der Ammoniumtheorie entsprechend, wonach also z. B. bei Einwirkung von Brommethyl auf Ammoniakgas das Brom nicht mit dem Methyl verbunden bleibt, sondern mit der ganzen Gruppe, mit Ammonium sich vereinigt, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist:



Dieselbe Auffassung überträgt Frankland auf die Constitution der Phosphorbasen, welche Thenard dargestellt hatte, der aber hierüber anderer Ansicht war. „Sie sind“, sagt Frankland, „offenbar nichts anderes als Phosphorwasserstoffe, in welchen Wasserstoff durch Methyl vertreten wurde; da Phosphorcalcium, in Berührung mit Salzsäure die drei Verbindungen von Phosphor mit Wasserstoff PH_3 , PH_2 und P_2H hervorbringt, so müssen, wenn man die Wasserstoffsäure durch Methylchlorür ersetzt, die entsprechenden Verbindungen dieses Radicals entstehen.“ Frankland drückt ihre rationelle Zusammensetzung durch folgende Formeln aus:



Die Eigenschaft der Radicale Methyl, Aethyl u. s. w. sich mit Wasserstoff zu vereinigen, verwendet dann Frankland weiter zur Deutung der Zusammensetzung einer Anzahl von Verbindungen, über deren rationelle Formel man im Zweifel war; so betrachtet er das Grubengas als Methylwasserstoff, eine Auffassung, die bereits Kolbe im Handwörterbuch der Chemie (Art. Grubengas) ausgesprochen; dem analog bezeichnet er das bei der Einwirkung von Zinkäthyl und Wasser erhaltene Gas von der Zusammensetzung C_4H_6 als Aethylwasserstoff, $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$ u. s. w.

Auch das bei Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium erhaltene und als Methyl betrachtete Gas*), ist Frankland geneigt, jetzt als Aethylwasserstoff anzusehen, während das bei der Elektrolyse der Essigsäure erhaltene Methyl das wahre Radical sei.

Aus diesen Erwägungen zieht Frankland folgende Schlüsse:

„1) die Radicale der Reihe, zu welcher Methyl, Aethyl etc. gehören, besitzen genau das chemische Verhalten und den Charakter von Wasserstoff, nur sind sie weniger elektropositiv als dieser;

„2) diese Radicale können den Wasserstoff in jeder Verbindung ersetzen, in welcher dieses Element die Rolle eines einfachen Radicals spielt und nicht in einer die Rolle eines zusammengesetzten Radicals spielenden Gruppe enthalten ist;

„3) dass die Haloidverbindungen dieser Körper als Wasserstoffsäuren betrachtet werden können, in welchen der Wasser-

*) Frankland und Kolbe: Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium, Ann. Chem. Pharm. Bd. 65, 275.

34 Frankland über die organischen Radicale.

stoff durch eines dieser Radicale vertreten ist; und dass die organischen Säuren der Reihe $(CH)_n + O_4$ als Ameisensäure angesehen werden können, worin das gepaarte Wasserstoffatom in gleicher Weise ersetzt ist;

„4) die Vertretung von Wasserstoff im Ammoniak durch diese Radicale, wie z. B. die Basen von Wurtz und Hofmann zeigen, macht die Annahme des hypothetischen Radicals Amid unnöthig;

„5) diese Radicale besitzen ausser der Eigenschaft sich mit elektronegativen Elementen zu vereinigen, auch noch die, mit Wasserstoff in Verbindung zu treten.“

Auch aus dieser Abhandlung ergibt sich, dass die typischen Anschauungen der classischen Schule sich durchaus verschieden im Vergleiche zu denen der modernen entwickelt haben; während bei Gerhardt der Begriff des Typus als aus einer Anzahl aufgeraffter und gewaltsam zusammen geschweisster Gesichtspunkte entstanden erscheint, entwickelt er sich hier organisch aus den allgemeinen Grundsätzen der Chemie; stets beherrscht die Ueberzeugung von der Verschiedenheit der Natur der Radicale die Speculation und verhindert die Verflachung und Entartung dieses für übersichtliche Zusammenfassung der Verbindungen sonst so nützlichen Begriffes. Aber auch noch in anderer Hinsicht fesseln die Abhandlungen Kolbe's und Frankland's unsere Aufmerksamkeit: stets finden wir darin eine Reihe von Bemerkungen und Beobachtungen niedergelegt, welche Licht über die so geheimnissvollen Wirkungen der chemischen Affinität verbreiten; auch dies steht im Gegensatze zu dem Verfahren jener anderen Richtung, diese geht vielmehr solchen Erörterungen gefissentlich aus dem Wege. Man sucht alles mit ein paar dunkeln, weil nicht nach allen Seiten hin geklärten, Begriffen abzuthun. Später, wenn die Erforschung des Wesens der Affinität mehr, wie es bisher geschehen ist, das Ziel der Chemiker sein wird, werden wahrscheinlich solche Gedanken zu den Ausgangspunkten unseres Denkens werden und es wird sich auch hier wiederum die Idee von der Noth-

wendigkeit der Continuität der wissenschaftlichen Forschung Bewahrheiten.

An die soeben dargelegte Abhandlung Frankland's reiht sich eine zweite, denselben Gegenstand behandelnde, an, welche wiederum Kolbe zum Verfasser hat. (Kolbe: Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale. Ann. Chem. Pharm. 1850, Bd. 75, S. 211 — 239 u. Bd. 76, S. 1 — 73).

Kolbe nimmt hier mit der Radicaltheorie diejenigen Modificationen vor, welche die gewissenhafte Berücksichtigung der Substitutionserscheinungen nothwendig gemacht hatte; zugleich aber ordnet er von dem nunmehr gewonnenen Standpunkte die organischen Verbindungen, welche hierbei in Frage standen. Ich muss mich natürlicher Weise auch hier damit begnügen, die leitenden Ideen dieser wichtigen und umfangreichen Abhandlung darzulegen und ihre Anwendung zur Erklärung der Constitution an einigen wenigen Beispielen zu zeigen. — Er hebt Folgendes hervor:

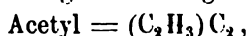
Berzelius und mit ihm die Mehrzahl der deutschen Chemiker haben an der Existenz zusammengesetzter Radicale festgehalten und dieselbe durch die geglückte Isolirung des Cyans und Kakodyls für thatsächlich erwiesen erachtet; dabei aber habe er gegen die Angriffe der Anhänger der Substitutionstheorie hartnäckig den Grundsatz vertheidigt, dass die organischen Radicale unveränderliche Atomgruppen seien, in der Weise, dass Substitutionen in denselben ohne wesentliche Veränderung ihrer chemischen Constitution überhaupt nicht, am wenigsten aber Substitutionen des positiven Wasserstoffs durch Körper mit so hervorragend negativen Eigenschaften, wie Chlor, Brom, Sauerstoff etc. stattfinden könnten, und dass die Annahme sauerstoff- oder chlorhaltiger organischer Radicale mit den Principien der elektrochemischen Theorie im Widerspruch ständen.

Es stehe nun aber wohl ausser Zweifel, dass die Radicaltheorie in ihrer bisherigen Gestalt nicht mehr ausreiche, die unzähligen, durch sogenannte Substitution hervorgebrachten Metamorphosen der organischen Verbindungen auf eine ange-

36 Kolbe über die Natur und Constitution

messene Weise zu erklären und dass man beim längeren Festhalten an der Unveränderlichkeit der zusammengesetzten Radicale den eben durch die Radicaltheorie gewonnenen sicheren Boden immer mehr verliere. Die Thatsachen drängten vielmehr fast gewaltsam zu der Ansicht hin, dass die organischen Radicale veränderliche Atomgruppen seien, in denen Chlor, Brom, Untersalpetersäure etc. an die Stelle von Wasserstoffäquivalenten treten könnten, wobei die molekulare Gruppierung ihrer Atome unverändert bliebe, und dass dadurch secundäre Radicale entstünden, welche zum Theil noch mit ähnlichen Eigenschaften, wie die primären, begabt seien.

Die von Berzelius gegebene Deutung der Essigsäure und der Chloressigsäure als gepaarte Oxalsäure habe man bis jetzt noch nicht auf die übrigen Acetylverbindungen auszudehnen versucht. — Indem nun Kolbe einige Mängel dieser Deutung hervorhebt, findet er es rathsam, weniger streng an der Unveränderlichkeit der organischen Radicale festzuhalten, denn es biete sich dann eine andere Hypothese dar, welche die Vorzüge jener theile, ohne zugleich mit ihren Mängeln behaftet zu sein; es sei dies folgende: in den Acetylverbindungen existire wirklich ein Acetylradical; dasselbe sei aber nicht ein aus 4 Aeq. Kohlenstoff und 3 Aeq. Wasserstoff bestehender Atomcomplex, dessen vier Kohlenstoffäquivalente gleiche Functionen besässen, sondern es sei vielmehr aus 2 Aeq. Kohlenstoff und Methyl als dessen Paarling zusammengesetzt:

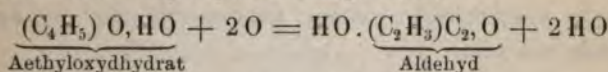


C_2 biete darin den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors u. s. w.

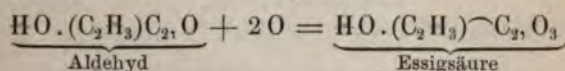
Gemäss dieser Betrachtungsweise drückt Kolbe die Zusammensetzung der bekannten Acetylverbindungen durch folgende rationelle Formeln aus:

| | |
|------------------------------|--|
| Unteracetylige Säure . . . | $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3) \text{—} \text{C}_2, \text{O}$ (Aldehyd) |
| Acetylsäure | $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3) \text{—} \text{C}_2, \text{O}_3$ (Essigsäure) |
| Acetylchlorid | $(\text{C}_2\text{H}_3) \text{—} \text{C}_2 \text{Cl}_3$ |
| Acetyl-Bioxyd-Amid | $(\text{C}_2\text{H}_3) \text{—} \text{C}_2 \begin{Bmatrix} \text{O}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$ (Acetamid). |

Beim Uebergange des Aethylalkohols in Essigsäure trete durch den Angriff des Sauerstoffs zunächst eine Spaltung des Aethyls in Methyl und den Kohlenwasserstoff C_2H_2 ein; indem der Wasserstoff des letzteren oxydirt werde, vereinigten sich die beiden Kohlenstoffatome mit dem Methyl wieder, um das gewöhnliche Acetylradical $C_2H_3\cdot$ zu bilden, mit dem dann der Sauerstoff des Aethyloxyds vereinigt bleibe:



Der Uebergang des Aldehyds in Essigsäure bestehe in unmittelbarer Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff:



Eine dem Sauerstoff analoge Wirkung übe das Chlor auf das Aethyloxyd aus; auch hier werde zunächst eine Spaltung des Aethyls in Methyl und C_2H_2 bewirkt; indem der Wasserstoff des letzteren durch Chlor entfernt werde, bilde sich wieder das Radical $(C_2H_3)\cdot$, welches mit dem Sauerstoff des Aethyloxyds vereinigt bleibe, und ausserdem noch 2 Aeq. Chlor aufnehme. Die von Malaguti als *Éther bichloruré**) bezeichnete Verbindung fasst Kolbe demgemäss als Acetyl-Oxychlorid, $(C_2H_3)\cdot C_2, \begin{pmatrix} O \\ Cl \end{pmatrix}$, auf.

Diese Deutung war nicht allein deshalb wichtig, weil sie den leichten Uebergang dieser Verbindung in Essigsäure naturgemäss erklärte, sondern auch weil sie der Dumas'schen Substitutionstheorie eine wesentliche Stütze entzog.

Indem nun Kolbe weiter annimmt, dass auch in dem Radical Acetyl, überhaupt in den Radicalen Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor stattfinden können, erhält er aus diesem drei secundäre Radicale, die mit folgenden Namen und Formeln bezeichnet werden:

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 32, 15. Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. Bd. 5, 88; Bd. 1, 714.

38 Kolbe über die Natur und Constitution

Acetyl $(C_2H_3) \sim C_2$

Chloracetyl $(C_2 \begin{smallmatrix} H \\ Cl \end{smallmatrix}) \sim C_2$

Bichloracetyl $(C_2 \begin{smallmatrix} H \\ Cl_2 \end{smallmatrix}) \sim C_2$

Trichloracetyl $(C_2 Cl_3) \sim C_2$

Von den Verbindungen, deren rationelle Zusammensetzung hierdurch ausgedrückt wurde, dürften als die wichtigsten hervorzuheben sein:

Trichloracetyloxyhydrat $HO \cdot (C_2 Cl_3) \sim C_2, O$ Chloral

Trichloracetylsäure $HO \cdot (C_2 Cl_3) \sim C_2, O_3$ Chloressigsäure

Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid . . . $(C_2 Cl_3) \sim C_2, \begin{smallmatrix} O \\ Cl_2 \end{smallmatrix} \cdot \begin{cases} \text{Chloroäthoxy-} \\ \text{chlorid (Per-} \\ \text{chloräther)} \end{cases}$

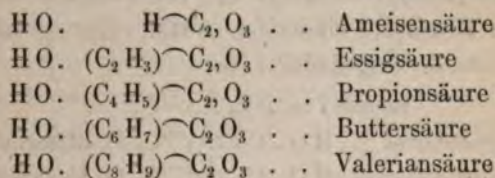
Trichloracetyl-Bioxychlorid . . . $(C_2 Cl_3) \sim C_2, \begin{smallmatrix} O_2 \\ Cl \end{smallmatrix} \cdot \text{Chloraldehyd}$

Wenn das Verhalten analoger Glieder der Acetyl- und Trichloracetylverbindungen mehrfach von einander abweiche, so habe dies seinen Grund darin, dass das Acetyl durch den Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor nicht unerhebliche Modificationen erlitten habe. „Aehnlich wie bei den Substitutionen des Anilins trägt auch hier das Chlor, so sehr es immerhin seine specifischen Eigenschaften eingebüsst zu haben scheint, etwas von seinem chemischen Charakter auf die Verbindung über, worin es die Stelle des Wasserstoffs vertritt. In dem Chloranilin und Trichloranilin macht sich dieser Einfluss durch Schwächung der basischen Eigenschaften des Anilins sehr deutlich geltend, in den Verbindungen des Trichloracetyls auf weniger in die Augen fallende Weise, aber immerhin durch eine Modificirung der ursprünglichen Verwandtschaften des Acetyls bemerkbar.“

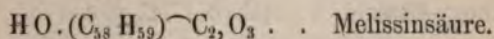
Diese Ansicht von der Constitution der Essigsäure und ihrer Substitutionsproducte überträgt nun Kolbe auf alle Glieder dieser homologen Reihe. „Wenn wir“, sagt er, „daher die Essigsäure als das Oxyd des gepaarten Radicals, $(C_2H_3) \sim C_2$, betrachten, so folgt daraus von selbst, dass wir diesem Acetyl ähnliche, gepaarte Radicale in der Propionsäure, Valeriansäure, Margarinsäure, Ameisensäure etc. annehmen müssen. Beim

aufmerksamen Durchgehen aller dieser Verbindungen ist mir in der That kein Factum aufgestossen, welches mit jener Hypothese im Widerspruch stände, und ich glaube mich nicht zu täuschen, indem ich die Ueberzeugung ausspreche, dass das Verhalten der fetten Säuren von der Ameisensäure an bis zur Melissinsäure hinauf und ihre mannigfachen sonstigen Beziehungen zu anderen Verbindungen sich dadurch besser, als durch jede der bisherigen Betrachtungsweisen interpretiren lassen. Die Zerlegung der Valeriansäure im Kreise des galvanischen Stromes in Valyl, (C_4H_9) , und Kohlensäure, und ihre Bildung aus Cyanvalyl, $(C_4H_9) \cdot C_2N$ (Valeronitril), sind besonders geeignet, diese Meinung zu unterstützen.“

Dieser Hypothese gemäss wird die Zusammensetzung der fetten Säuren durch folgende Formeln ausgedrückt:



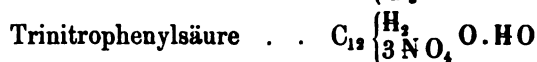
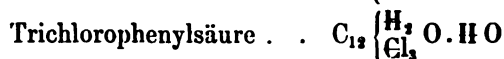
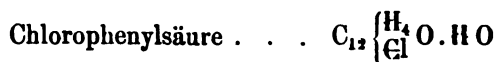
u. s. w.



Ein wesentliches Moment dieser Vorstellung ist es, dass die Rolle des Paarlings im Vergleich zu dem damit gepaarten Körper eine nur untergeordnete sei und dass derselbe einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die chemische Natur der Verbindung ausübe.

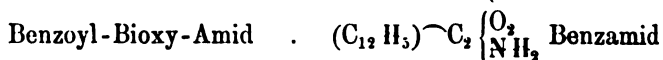
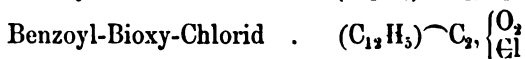
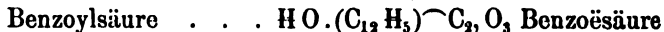
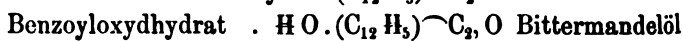
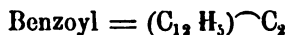
Die Phenylsäure betrachtet Kolbe als das Oxydhydrat des Radicals Phenyl $= C_{12}H_5O \cdot HO$; in dem Radical Phenyl können nun, analog dem Radical Methyl, Substitutionen stattfinden. Die Verbindungen, welche hierdurch entstehen, unterscheiden sich aber durch grössere Beständigkeit von denen der gewöhnlichen Aetherradiale; die sich hiervon ableitenden Verbindungen gewinnen durch folgende Formeln ihre rationelle Deutung:

40 Kolbe über die Natur und Constitution



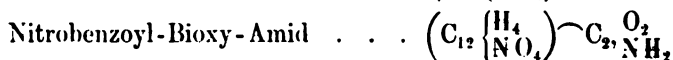
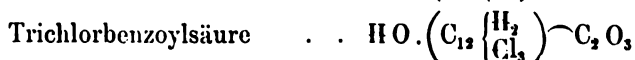
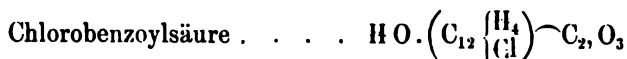
u. s. w.

Für die Benzoësäure macht Kolbe geltend, dass sie zu dem Phenyl oxydhydrat in der nämlichen Beziehung stehe, wie die Essigsäure zu dem Methyloxydhydrat, die Propionsäure zum Alkohol etc.; daher müsse die Benzoësäure ebenfalls ein gepaartes Radical enthalten, in welchem Phenyl den Paarling von C_2 bilde: Benzoyl = $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{---} \text{C}_2$. Die rationelle Zusammensetzung der Benzoylverbindungen wurde dem gemäss durch folgende Formeln ausgedrückt:



u. s. w.

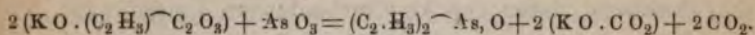
Die Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen werden folgendermassen gedeutet:



u. s. w.

Diese Betrachtungen führten nun zu der Frage, ob die Aetherradiale, gleich wie sie als Paarlinge von C_2 auftreten

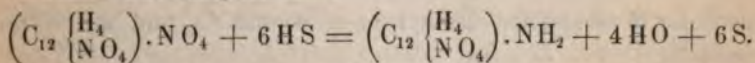
nicht auch fähig seien, sich mit anderen Elementen zu ähnlichen gepaarten Radicalen zu vereinigen. Kolbe bejaht diese Frage und glaubt vor Allem das Kakodyl als ein solches gepaartes Radical ansprechen zu müssen, in welchem 2 Aeq. Methyl den Paarling von 1 Aeq. Arsen ausmachen: $C_2H_3\text{---}As$. Die Entstehungsweise des Kakodyloxyds interpretirt Kolbe durch folgende Gleichung:



Eine dem Kakodyl nahe stehende Gruppe gepaarter Radicale sei die von Frankland entdeckte, in welcher Aethyl, Methyl etc. als Paarling von Zinn, Zink u. s. w. auftreten.

Als dem Methylwasserstoff (Grubengas) analog constituirt wird das Benzol aufgefasst, welches die Wasserstoffverbindung des Phenylradicals, Phenylhydrür, $(C_{12}H_5)H$, sei; durch Eintritt von 1 Aeq. Untersalpetersäure werde Phenylnitrür, $(C_{12}H_5)NO_4$, gebildet; bei Einwirkung einer heissen Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure erstreckte sich die Substitution von Wasserstoff auch auf das Radical, und es werde Nitrophenylnitrür (Binitrobenzol), $C_{12} \begin{Bmatrix} H_4 \\ NO_4 \end{Bmatrix} \cdot NO_4$, gebildet.

Dass die beiden Aequivalente NO_4 darin eine ganz verschiedene Rolle spielten, zeige das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff; denn bei dem Uebergange des Binitrobenzols in Nitranilin bleibe das im Radical befindliche Aequivalent Untersalpetersäure unberührt, und die Umwandlung von NO_4 in Amid erstrecke sich nur auf die ausserhalb des Radicals stehende Untersalpetersäure:



Eine dem Benzol analoge Constitution besitze das Toluol, Cumol, Cymol und Naphtalin: Toluol, $(C_{14}H_7)H$; Cumol = $(C_{15}H_{11})H$; Cymol = $(C_{20}H_{13})H$, Naphtalin, $(C_{20}H_7)H$. Von den Naphtalinverbindungen bemerkt Kolbe insbesondere: „Wohl keine Körperklasse ist so geeignet, die Unhaltbarkeit der Annahme von der Unveränderlichkeit der organischen Radicale auf eine überzeugendere Weise darzuthun, als diese.

42 Kolbe über die Natur und Constitution

Alle Versuche, die Bildungsweise dieser Abkömmlinge des Naphtalins, ihre weiteren Metamorphosen und gegenseitigen Beziehungen von jenem Standpunkte aus zu interpretiren, dürften als völlig gescheitert zu betrachten sein.“

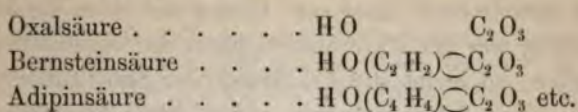
Bezüglich der Constitution der flüchtigen organischen Basen theilt Kolbe im Wesentlichen die Ansichten Hofmann's; er verfehlt aber auch hier nicht, hervorzuheben, dass die chemische Natur der Amidverbindungen, gerade wie bei den Chlorverbindungen, wesentlich bedingt sei sowohl durch die Natur des Körpers, womit das Amid zusammentrete, als auch durch die Rolle, welche es in den Verbindungen spiele. Während das Amid im Kaliumamid als Basenbilder fungire, sehe man es im Oxamid, $C_2 \begin{Bmatrix} O_2 \\ N H_2 \end{Bmatrix}$, Benzamid, Acetamid u. s. w. die Stelle des Sauerstoffs einnehmen; in diesen Verbindungen lasse es sich mit Leichtigkeit als Ammoniak wieder ausscheiden und durch Sauerstoff ersetzen. Aber wie das Chlor in der Chlorbenzoylsäure, $H O . C_{12} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Cl \end{Bmatrix} C_2 O_2$, den Wasserstoff vertreten könne, so auch das Amid in der Amidobenzoylsäure, $H O . (C_{12} \begin{Bmatrix} H_4 \\ N H_2 \end{Bmatrix}) C_2 O_2$; aber in beiden Fällen sei weder das Chlor noch das Amid auf dem gewöhnlichen Wege nachweisbar. Durch diese Erwägungen widerlegt Kolbe den Einwand, dass das Amid kein Basenbilder sein könne, weil dem Kaliumamid, dem Oxamid, der Oxaminsäure etc., die basischen Eigenschaften abgingen.

Indem Kolbe weiter eine Parallele zwischen den Paarungen des Wasserstoffs, Methyl u. s. w. mit C_2 und mit NH_2 , aufstellt:

| | | | | | |
|--------------|-----------------------|----------------|---------------------|-----|------------|
| Ameisensäure | $H O .$ | $H - C_2, O_2$ | $H . N H_2$ | . . | Ammoniak |
| Essigsäure | $. H O . (C_2 H_3) -$ | C_2, O_2 | $(C_2 H_3) . N H_2$ | . | Methylamin |
| Propionsäure | $H O . (C_2 H_5) -$ | C_2, O_2 | $(C_2 H_5) . N H_2$ | . | Aethylamin |

u. s. w., findet er auch hier wieder seine Ansicht von dem verhältnissmässig geringen Einfluss des Paarlings auf den chemischen Charakter der Verbindung bestätigt.

Die den Oxalsäuren homologen Säuren betrachtet Kolbe ebenfalls als Paarungen, aber als Paarungen der Kohlenwasserstoffe, C_2H_2 , C_4H_4 , etc. mit C_2 :



Anderer Ansichten, so die über die Constitution der Anilide, der Amidsäuren, Anilidsäuren u. s. w. zu erwähnen, dürfte jedoch als zu weit gehend angesehen werden.

Was Kolbe dann weiter äussert über die Deutung der Substitutionerscheinungen vom Standpunkte der elektrochemischen Theorie, das habe ich an einem anderen Orte*) erwähnt, und übergehe ich, um Wiederholungen zu vermeiden. Wenn ich noch das Nachfolgende hervorhebe, so ist das zwar auch eine Wiederholung, wenn auch nur dem Sinne, nicht dem Worte nach, aber eine Wiederholung, die man angesichts der Verirrung, welche die Nichtbeachtung des darin enthaltenen Grundsatzes bewirkte, eben nicht oft genug machen kann.

„Diese Vorstellungsweise“ — Kolbe meint damit die, welche er vorschlug, um die Substitutionerscheinungen mit der elektrochemischen Theorie zu vereinbaren — hat augenscheinlich noch ihre grossen Mängel, allein sie zeigt wenigstens, dass es nicht unmöglich ist, die räthselhaften Substitutionerscheinungen mit der Radicaltheorie in Einklang zu bringen. „Eine gute Theorie“, sagt Hofmann**) sehr treffend, „ist mehr als der zeitliche Ausdruck für den Stand der Wissenschaft, in welcher sämtliche bis zum Augenblicke ihres Auftauchens erworbene Thatsachen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zusammengefasst sind. Sie darf nicht, wie die ephemere Hypothese, vor dem Lichte späterer Entdeckungen erbleichen, sondern muss, mit dem Wachsthum der Wissenschaft sich erweiternd, die bekannten Thatsachen noch immer

*) Heft II, S. 65 dieser Schrift.

**) Ann. Chem. Pharm. Bd. 74, S. 123.

richtig darstellen, obwohl nothgedrungen in einen allgemeinen Ausdruck umgeformt.

„Wer wollte bezweifeln, dass die Radicaltheorie einer solchen Erweiterung fähig sei? Lassen wir bloss die bisherige Vorstellung von der Unveränderlichkeit der organischen Radicale fallen, so bietet die Erklärung der Substitutionserscheinungen keine Schwierigkeiten mehr dar. Es wäre unverantwortlich, wollte man sich von einem einzigen, schwer zu erklärenden Factum bestimmen lassen, ohne Weiteres eine Theorie über Bord zu werfen, welche uns auf dem schwierigen Gebiete der organischen Chemie so lange als zuverlässige Führerin gedient hat, und uns am sichersten vor den Irrthümern einer Laurent-Gerhardt'schen Gesetzesammlung bewahrt, — falls man nicht etwas Besseres an die Stelle zu setzen vermag. Dieselbe hat bereits die Metalepsie und Typentheorie (es ist darunter die ältere, von Dumas herrührende, verstanden) überlebt; auch die Kerntheorie nebst der geistreichen Erfindung der paaren Atomzahl werden eben so schnell vom Schauplatze abtreten; denn die Chemie ist in der That etwas Besseres, als ein blosses Rechenexempel, wozu Laurent und Gerhardt diese Wissenschaft zu machen versuchen.“

Beilage zum II. Capitel.

Fast allgemein wird angenommen, dass die von Kolbe und Frankland in der Abhandlung (s. S. 25) niedergelegten Entdeckungen auch gleichzeitig und unabhängig von Dumas, Leblanc und Malaguti gemacht worden seien, ja es scheint sogar, dass Manche geneigt sind, letzteren die Priorität zuzuerkennen. So steht im Jahresberichte von Liebig und Kopp für 1847 und 1848, Bd. I, S. 532: „Sie“ (Dumas, Malaguti und Leblanc) „stellten die Propionsäure durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl dar“ und wenige Zeilen später: „Auf dieselbe Art erhielten auch Frankland und Kolbe die Metacetonssäure“ (Propionsäure).

In den Annalen der Chemie Bd. 64, S. 332 — 336, wo über Dumas' und Consorten angebliche Entdeckung auf Grund ihrer Originalabhandlung in Compt. rend. Bd. 25, S. 383 berichtet wird, sind die Rechte Kolbe's und Frankland's etwas besser gewahrt; es heisst dort: Kolbe hat diese Bildungsweise der Metacetonssäure schon vor einiger Zeit entdeckt; Dumas, Leblanc und Malaguti haben dieselbe ebenfalls gefunden

(S. 334). Aber immerhin wird auch hier Dumas ein Verdienst beigelegt, auf das seine Ansprüche von höchst zweifelhaftem Werthe sind.

Erst im Jahre 1877 — also gerade 30 Jahre nachher! — hat Kolbe sich veranlasst gesehen und auch da nur gelegentlich, den wahren Sachverhalt aufzudecken; er hat damit einen neuen, sehr sprechenden Beleg zur Kenntniss des sittlich-wissenschaftlichen Charakters des Herrn Dumas geliefert, welcher leider dem nicht neu ist, der die Geschichte der Chemie aus ihren Urkunden und nicht nach den Fabrikaten der Herren Ladenburg und Kekulé studirt *).

*) „Die chemische Literatur ist nicht in den Handbüchern, sie ist in den Journalen enthalten; in den ersteren entscheidet die Ansicht eines Individuums und das Urtheil ist ohne Appell, aber die Journale stehen der Vertheidigung, sie stehen der Rechtfertigung offen; indem sich hier nothwendig die Ansichten ausgleichen müssen, sind wir dem gemeinschaftlichen Ziele näher gekommen. Wie kann man blind gegen diese Kritiken, wie kann man verblendet über ihren Nutzen sein. Die deutsche Literatur in der Chemie, dieses in Schmutz und Unrath verkümmerte Kind, ist in wenig Jahren durch reine und gesunde Nahrung zu einem Riesen emporgewachsen.“ (Annalen d. Chem. Bd. 10, S. 316.) So sprach sich Liebig 1834 über die Art und den Erfolg der von ihm in seinen Annalen geübten Kritik aus, und so durfte er sich aussprechen. Unterdessen ist leider die Literatur, welche in eben denselben Annalen blüht, wiederum zum Kinde geworden; namentlich findet sich dort von Kritik keine Spur mehr.

In demselben Aufsatze durfte Liebig kühnlich sagen: „In einem Theile des Auslandes, wo die Chemie zu einer Zeit auf der höchsten Stufe stand, ist jetzt die deutsche Literatur der Maassstab des Verdienstes geworden; der Sitz der öffentlichen Meinung ist nicht in diesem Lande, er ist in Deutschland, wohin er gehört. Er darf in Frankreich nicht sein, wo die Zulassung einer neuen Thatsache, wo die Anerkennung des Verdienstes von dem Ausspruche einer Coterie abhängig ist; er kann in England nicht sein, wo wahrhaft wissenschaftlicher Sinn nur in wenigen Individuen gefunden wird; er muss bei uns sein, wo die Stellung derer, welche die Wissenschaft pflegen, durch die Vertheilung in so viele Staaten eine absolute gegenseitige Unabhängigkeit bedingt, wo die Gunst des Einen keinen Vortheil, wo die Feindschaft des Andern keinen Schaden bringt.“

Das war vor fünfzig Jahren! Wie sehr haben sich unterdessen die Zustände der Chemie in Deutschland zum Schlimmen gewendet. Jenem ganz entgegengesetzt lässt sich heute Kolbe vernehmen: „Der verderbliche Einfluss, welchen die Berliner chemische Gesellschaft auf die Fortentwicklung der Chemie in Deutschland übt, ihre Verfassung, welche Jedwem den Eintritt gestattet, jedem Mitgliede erlaubt zu veröffentlichen, was es will, und ihre socialdemokratische Tendenz, nicht durch Intelligenz, sondern durch die Masse zu wirken, weniger die Sache, als persönliche und locale Interessen zu fördern, hat u. A. auch die Folge, dass die Mitglieder üble Gewohnheiten annehmen.“ Und: „Seitdem Liebig aufhörte, durch seine oft scharfe, aber niemals unberechtigte und ungerechte Kritik

Ich berichte zunächst mit Kolbe's Worten, J. pr. Chem. [2], Bd. 14, S. 30:

„Kein Freund von Prioritätsstreitigkeiten, habe ich, obgleich mir seit Sommer 1847 wohl bekannt war, wie Dumas zu dieser Entdeckung kam, kein Wort darüber verloren. Auch jetzt beabsichtige ich mit Darlegung des Sachverhaltes weniger, Frankland und mir die Priorität zu wahren, als bei dieser Gelegenheit die Geschichte der Chemie durch eine kleine Notiz zu bereichern.“

„Die Ergebnisse von Frankland's und meiner Untersuchung über das Cyanäthyl sind der Londoner chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 19. April 1847 vorgetragen worden. Ueber ein halbes Jahr später, am 8. November 1847, machten Dumas, Malaguti und Leblanc der Pariser Akademie der Wissenschaften die Mittheilung, dass sie Cyanäthyl durch Behandeln mit Kalilauge in Propionsäure umgewandelt hätten etc. Compt. rend. Bd. 25, 854.“

„Inzwischen war Dumas in London gewesen, wo ihm über Frankland's und meine Versuche berichtet worden ist.“

„Am 22. November 1847 (Compt. rend. Bd. 25, 734) gab Dumas die kurze Notiz, dass ihm bei seinem Besuche in England berichtet worden sei, dass auch ich die Umwandlung des Cyanäthyls in Metacetonensäure unter dem Einfluss von Kali beobachtet habe (*que M. Kolbe avait reconnu, de son côté, la conversion de l'éther cyanhydrique en acide metacetonique, sous l'influence de la potasse*). Er verschwieg, dass Frankland und ich von dieser Umwandlung ein halbes Jahr früher der Londoner chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht hatten.“

Diese Mittheilung Kolbe's bedarf wohl keiner Erläuterung: sie spricht für sich selbst. Sie erinnert an einen ganz ähnlichen Vorgang, welcher vor fast 50 Jahren passirte; die Unterschiede sind nur die, dass damals Liebig es war, welcher das Opfer der industriellen Denkungsart und Praxis des Herrn Dumas sein sollte, dass jener, weniger langmüthig als Kolbe, das Verfahren Dumas' sofort aufdeckte und dass er diesem schliesslich jeden Anspruch auf eine Entdeckung rundweg absprach. Die Geschichte scheint ganz in Vergessenheit gerathen zu sein und die, welche immer nur den „neuesten Standpunkt“ studiren aus den in unerschöpflicher Fülle erscheinenden Lehrbüchern, die, welche ganz und gar nichts wissen von den intellectuellen und sittlichen Qualitäten der Träger der

eine Menge sich breit machender Mediocritäten und Schreier zum Schweigen zu bringen, und für das Ansehen der Chemie einzutreten, ist die Kritik in unserer Wissenschaft so gut wie verstummt. Von der Berliner chemischen Gesellschaft ist Kritik natürlich nicht zu erwarten, aber auch in Liebig's Annalen wird solche nicht mehr gehandhabt, seitdem die Redaction nicht von Einem oder Zweien, wie früher von Liebig und Kopp, geführt wird, sondern in den Händen eines Consortiums von vorläufig sechs Personen liegt, von denen Keiner sich berufen und verpflichtet fühlt, die Autoren auf die Mängel und Unzulänglichkeiten ihrer eingesandten Abhandlungen aufmerksam zu machen und schlechte Arbeiten zurückzuweisen.“ (J. pr. Chem. [2], Bd. 13, S. 324 u. 325.)

Wissenschaft, dürften davon noch gar nichts gehört haben. Zum Nutz und Frommen dieser wackeren Jünger — ihre Zahl ist leider Legion — will ich die amüsante Historie nach der Darstellung Liebig's zur Kenntniss bringen; sie findet sich Annalen d. Chem., Bd. 9, S. 129 u. f.

„In der Abhandlung über die Constitution des Aethers — schreibt Liebig — bin ich zu Versuchen über die weisse schwerauflöseliche Verbindung geleitet worden, welche die Herren Dumas und Boullay als oxalweinsaures Ammoniak beschrieben hatten; ich habe angeführt, dass dieser Körper nichts anderes ist, als Oxamid. Die Bildung des Oxamids, so wie einige Ideen über das Radical der Kohlensäure und der Kleesäure, theilte ich in der ersten Hälfte des Decembers Herrn Pelouze in Paris mit, welcher sich veranlasst sah, Herrn Dumas von diesen Versuchen zu unterrichten.

„Zu meinem Erstaunen erfuhr ich noch vor dem Schluss dieses Heftes durch die Zeitungen, dass Herr Dumas der Akademie in ihrer Sitzung vom 31. December 1833 eine Abhandlung über denselben Gegenstand vortragen habe, worin er die Bildung des Oxamids bestätigt und durch neue Analysen des Productes der Einwirkung des Ammoniaks auf Oxaläther ein oxalweinsaures Ammoniak entdeckt haben will, welches, mit Wasser in Berührung gebracht, sich in Oxamid und Alkohol zersetze.“

Liebig prüft nun die Versuche, die Dumas gemacht haben will, und erhält ein gerade entgegengesetztes Resultat. Hieraus wäre nun zu schliessen, dass Dumas über Versuche berichtet hat, die er entweder gar nicht oder doch nur sehr flüchtig gemacht hatte. Das erstere ist das Wahrscheinlichere; denn offenbar suchte er nur nach einer anderen Interpretation, um sich den Anschein eines eigenen Ideenganges zu geben.

Sein Recht wahrte sich Liebig also:

„Vollkommen überzeugt, dass Niemand vor mir weder die Bildung des Oxamids auf dem angegebenen Wege, noch die Existenz eines oxalweinsauren Ammoniaks, so wie ich es beschrieben habe, gekannt hat, halte ich es für sehr überflüssig, mich darüber auszuahmen. Ich enthalte mich gleichfalls, der Weise, mit welcher Herr Dumas sich meiner Entdeckung und der Schlüsse bemächtigt, die daraus von selbst folgen, ihren wahren Namen beizulegen.“ (S. 132.)

Ein anderes Mal veröffentlichte Dumas Untersuchungen über das Nelkenöl (Ann. chim. phys. Juni 1833). Form und Inhalt veranlassten Liebig zu folgenden Bemerkungen:

„In dem Eingang seiner Abhandlung hat Herr Dumas sich als den Schöpfer aller neueren Ansichten und Untersuchungen über die ätherischen Oele bezeichnet, und das Verdienst aller späteren Entdeckungen sich selbst vor seinen Landsleuten zugesprochen; dies hat ihn nun ermuthigt, eine neue Bahn für die sauerstoffhaltigen Oele zu brechen, und er beginnt, unglücklicher Weise für ihn, mit dem ätherischen Oel der Gewürznelken,

Aus alledem geht zweifellos hervor, dass die deutschen modernen Chemiker nicht mehr an der Spitze der Forschung stehen, dass sie ein theures Erbe leichtsinnig vergeudet haben!

III.

Die Paarung, eine Folge der Sättigungscapacität der Grundstoffe.

In den vorhergehenden Capiteln habe ich versucht, die Entwicklung des Paarungsbegriffes, so wie dieselbe sich in den beiden Richtungen der Wissenschaft bis zum Jahre 1853 gestaltete, darzulegen. In dieses Jahr fällt nun jene ewig denkwürdige Abhandlung Frankland's, in welcher der Paarungsbegriff als ein einseitiger erkannt und bewiesen wurde, dass die Paarung sich auf eine Grundeigenschaft der elementaren Atome zurückführen lasse.

Obwohl nun 25 Jahre verflossen sind, so ist doch das, was Frankland damals mit dem Scharfblicke seines Genies erschaut hatte, im wesentlichen maassgebend geblieben; alle Anstrengungen, welche von der anderen Seite gemacht wurden, über die dort niedergelegten Ideen hinauszukommen, sie zur Basis eines unbeschränkt gültigen Systems mittelst der Erfindung einer constanten Valenz zu machen, sind, wie wir sehen werden, gescheitert. Ehe ich nun aber den Inhalt dieser wichtigen Abhandlung darlege, wird es nothwendig sein, den Blick rückwärts zu wenden, um den Boden kennen zu lernen, auf welchem diese Ideen herangereift sind. Wir betreten damit das Gebiet derjenigen Verbindungen, welche die Alkoholradicale mit den Metallen bilden.

Eine Verbindung dieser Art ist verhältnissmässig schon sehr frühe bekannt gewesen; im Jahre 1760 hat Louis Claude Cadet de Gassicourt durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure eine Flüssigkeit erhalten,

1. *Chlorophyll a* (Chl *a*)

~~CONFIDENTIAL~~

浙江省委 浙江日报 浙江人民广播电台 浙江电视台
 新华社 人民日报 光明日报 红旗 工人日报 工人日报
 中国青年报 中国青年 中国青年报 中国青年报
 浙江日报 浙江日报 浙江日报 浙江日报

[illegible]

Die in der ersten Phase der Untersuchung untersuchten
die in der zweiten Phase untersuchten Personen wurden ent-
weder durch einen anderen anwesenden Richter in der Größe
der Strafe festgelegt oder durch den Richter in der Größe
der Strafe festgelegt, um die Strafe festzulegen.

Die ... der ...
...
...
...
... Durch
... mit den
... Jed.

[illegible]

7. Atomgewicht nach Berzelius, mit Auflösung des Doppelstrichs
 1. Bestandtheil 62,5 At. gew. = 47,5

Brom-, Cyanarsin u. s. w. (Ann. Chem. Pharm., Bd. 31, S. 175; Chem. Centralbl. 1839, S. 703).

Dumas, der sich auch mit Cadet's Flüssigkeit beschäftigt hatte, stellte die Anwesenheit von Sauerstoff darin in Abrede.

Mehrere der dargestellten Kakodylverbindungen besaßen nun die merkwürdige Fähigkeit, durch Metalle unter Abscheidung des unzersetzten Radicals reducirt zu werden. So fand Bunsen, dass besonders leicht das Chlorkakodyl durch Zink zersetzt werde; er erhielt auf diese Weise das Kakodyl, dem er die Formel $C_4H_{12}As_2$ gab. Es war ein wasserhelles, dünnflüssiges, das Licht stark brechendes Liquidum, welches noch leichter entzündlich war, als das Kakodyloxyd; bei langsamem Luftzutritt verwandelte es sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Kakodyloxyd und Kakodylsäure.

Von den zahlreichen Verbindungen, welche Bunsen darstellte, hebe ich als die wichtigsten folgende hervor:

| | |
|---------------------|---|
| Radical: Kakodyl | $= C_4H_{12}As_2 = Kd.$ |
| Kakodyloxyd | $= C_4H_{12}As_2 + O = KdO$ |
| Kakodylsäure | $= C_4H_{12}As_2 + O_3 + H_2O = KdO_3 + H_2O$ |
| Kakodylchlorür | $= C_4H_{12}As_2 + Cl_2 = KdCl_2$ |
| Kakodylsuperchlorid | $= C_4H_{12}As_2 + Cl_6 = KdCl_6$ |
| Kakodylsulfür | $= C_4H_{12}As_2 + S = KdS$ |

u. s. w. (Annalen Bd. 46, S. 1 — 48; Centralbl. 1843, S. 476).

Die Kenntniss der Verbindungen der Alkoholradicale mit Metallen hat dann zunächst Frankland vermehrt; er entdeckte die Aethyl- und Methylverbindung des Zinks, C_4H_5Zn und C_2H_3Zn (Annalen Bd. 71, S. 213, 1849). Hierauf folgten 1850 die Untersuchungen von Löwig und Schweizer; diese stellten durch Einwirkung von Chloräthyl auf Antimonkalium das Stibäthyl, $(C_4H_5)_3Sb$ ($C = 6$), dar; es war ebenfalls eine wasserklare, sehr dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche an der Luft stark rauchte, sich leicht von selbst entzündete, überhaupt in allen ihren Eigenschaften dem Kakodyl an die Seite gesetzt werden konnte. Durch Oxydation erhielten sie daraus das Stibäthyloxyd $= (C_4H_5)_3SbO_2$,

welches sich ganz wie eine unorganische Basis verhielt und mit Säuren krystallisirbare Salze lieferte. Nach der Ansicht Löwig's sollten auch diese Verbindungen als Radicale aufgefasst werden und selbst die Gegner der Radicaltheorie müssten, meinte er, zugestehen, dass durch diese Entdeckungen, sowie durch die Isolirung des Methyls, Aethyls u. s. w. dieselbe an Boden bedeutend gewonnen habe.

Weniger glücklich war Löwig in seinen weiteren Folgerungen. Der Auffassung Kolbe's, wonach das Kakodyl mit Arsen gepaartes Methyl sei, stellt er folgende entgegen: Das Kakodyl ist ein Radical, bestehend aus Methyl und Arsen, gepaart mit einem weiteren Atom Methyl, seine rationelle Formel sei: $(C_2 H_3 As) C_2 H_3$, seine Verbindungsfähigkeit bedinge daher das freie Atom Methyl und nicht das Arsen. Das Kakodyloxyd entspreche dem Manganoxydul und die Kakodylsäure der Mangansäure. Das Stibäthyl bestehe aus 2 Atomen Aethyl, verbunden mit dem Paarling $(C_4 H_5 Sb)$; seine rationelle Formel sei $(AsSb)$, As_2 . Die Ursache, warum das Stibäthyl sich mit 2 Atomen Sauerstoff verbinde, liege in den 2 Atomen Aethyl, mit welchen der Paarling verbunden sei.

Wir werden sehen, dass die Theorie Frankland's viel einfacher ist, als diese. Auf die weiteren Ausführungen Löwig's, welche gegen Kolbe's Theorie der organischen Radicale gerichtet sind, kann hier nicht eingegangen werden, da sie einen weiteren Einfluss nicht geübt haben (Annalen Bd. 75, S. 315 bis 355. Centralbl. 1850, S. 536, 545).

Auf Löwig's Veranlassung stellte Landolt etwas später die analogen Stibmethylverbindungen her; durch Einwirkung von Antimonkalium auf Jodmethyl erhielt er zuerst Stibmethyl. $(C_2 H_3)_3 Sb$; durch Vereinigung desselben mit Jodmethyl gewann er die Verbindung $(C_2 H_3)_4 J$, welche, um an die Analogie mit Ammonium zu erinnern, Landolt als Jodstibmethylium bezeichnete; aus diesem wurde durch Behandlung mit frisch gefültem Silberoxyd das Stibmethyliumoxyd, $(C_2 H_3)_4 Sb O^*$

*) So drückte Landolt die Zusammensetzung aus; eigentlich hätte er schreiben sollen $(C_2 H_3)_4 Sb O, H O$; $O = 8$.

(Stibmethyliumoxydhydrat), dargestellt (Annalen Bd. 78, Chem. Centralbl. 1851).

1852 entdeckte Löwig die Verbindungen des Zinns mit Aethyl, gleichzeitig arbeiteten Cahours und Riche in derselben Richtung; 1854 stellte Löwig die Verbindungen des Aethyls mit Blei, Landolt die mit Arsen her; letzterer erhielt nicht nur die dem Kakodyl entsprechende Aethylverbindung, das Arsenbiäthyl, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ ($\text{C} = 6$), sondern auch das Arsentriäthyl, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_5)_3$, und das Arsenäthylum, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_5)_4$ (Centralbl. 1853); das Arsentrimethyl erzeugten etwas später Cahours und Riche.

Es ist eine ansehnliche Anzahl wichtiger Verbindungen, die bis zum Jahre 1853 in rascher Reihenfolge entdeckt wurden. Wir konnten zwar einen nur flüchtigen Blick darauf werfen; aber für das Verständniss der Frankland'schen Abhandlung dürfte derselbe genügend erscheinen; denn, wie Liebig bemerkt, der Fortschritt der Naturwissenschaften ist zwar abhängig von der Vermehrung der Thatsachen, er steht aber nicht im Verhältniss zu ihrer Anzahl, sondern zu der Summe des von den Thatsachen abgeleiteten Gedankenmaterials. „Tausend Thatsachen für sich ändern den Standpunkt der Wissenschaft nicht, und eine davon, welche begrifflich geworden ist, wiegt, in der Zeit, den Werth aller anderen auf.“ (Liebig, Die Entwicklung der Ideen in der Naturwissenschaft).

Frankland's Abhandlung ist betitelt: „Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten“ (Annalen etc., Bd. 85, S. 329 — 373) und ist ihrem sachlichen Inhalte nach eine Fortsetzung früherer Versuche (Annalen etc., Bd. 71, S. 213) über denselben Gegenstand. Zuerst beschreibt Frankland Darstellung und Eigenschaften der von ihm entdeckten Verbindungen. Die dargestellten Verbindungen waren:

1) Jodstannäthyl, $\text{C}_4\text{H}_5\text{SnJ}$, erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl auf metallisches Zinn; durch Berührung mit

den Lösungen der Alkalien wurde dieses zersetzt unter Bildung des Jodalkalimetalles zu

2) Stannäthyloxyd, $C_4H_5SnO(C=6, O=8)$. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung eines Salzes dieser Verbindung erhielt Frankland

3) Schwefelstannäthyl, C_4H_5SnS .

Durch Auflösen des Stannäthyloxyds in Chlorwasserstoffsäure wurde

4) das Chlorstannäthyl, C_4H_5SnCl , dargestellt. Dasselbe verwandelte sich in Berührung mit metallischem Zink in

5) Stannäthyl, $C_4H_5SnCl + Zn = ZnCl + C_4H_5Sn$, welches an der Luft rasch Sauerstoff wieder aufnahm und sich in Stannäthyloxyd verwandelte.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Zink in zugeschmolzenen Röhren wurde bei erhöhter Temperatur

6) das Zinkmethyl, C_2H_5Zn , erhalten; eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit von unerträglichem Geruche, welche in Berührung mit der atmosphärischen Luft sich sofort entzündete. Durch analoge Reactionen stellte Frankland noch

7) das Zinkäthyl,

8) das Zinkamyl und

9) die Jodverbindung des Quecksilbermethyls her.

In seinen Folgerungen wendet sich nun Frankland hauptsächlich gegen die Paarlingstheorie Kolbe's. Kolbe habe das Kakodyl als ein mit zwei Atomen Methyl gepaartes Arsen angesehen. So lange nun das Kakodyl den einzigen Fall einer metallhaltigen organischen Verbindung bildete, habe sich diese Ansicht über seine rationelle Constitution nicht bestreiten lassen, da dieselbe mit den Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen des Kakodyls im Einklange stand. „Aber jetzt, wo wir mit den Eigenschaften und Reactionen einer beträchtlichen Anzahl analoger Substanzen bekannt sind,

zeigen sich Verhältnisse, die mir mindestens sehr kräftig gegen diese Ansicht zu streiten scheinen, wenn sie sie nicht als gänzlich unhaltbar nachweisen.“ (l. c. S. 365).

Es werde nun allgemein angenommen, dass, wenn ein Körper zu einer gepaarten Verbindung werde, sein chemischer Charakter durch das Zutreten des Paarlings keine Veränderung erleide; so hätten z. B. die Säuren $C_n H_n O_4$, welche durch Paarung der Radicale $C_n H_n + 1$ mit Oxalsäure entstünden, dasselbe Neutralisationsvermögen, wie die ursprüngliche Oxalsäure. Nehme man also von den metallhaltigen Verbindungen an, dass sie mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen gepaarte Metalle seien, so liesse sich doch erwarten, dass das Verbindungsvermögen dieser Metalle zu Sauerstoff, Chlor u. a. unverändert sein werde. Aber dies sei nicht im Entferntesten der Fall. Wohl bilde das Kakodyl Kakodyloxyd und Kakodylsäure; das erstere entspreche dem hypothetischen Arsensuboxyd, welches indess, falls es wirklich existire, keinen bestimmten basischen Charakter zu besitzen scheine. Die letztere entspreche allerdings der arsenigen Säure. Aber keine der Arsensäure entsprechende Verbindung lasse sich darstellen; man könne jedoch zur Erklärung dieses Umstandes nicht geltend machen, dass die Kakodylsäure durch kräftige Oxydationsmittel, wie sie zur höheren Oxydation nothwendig seien, zerstört werde; concentrirte Salpetersäure könne über Kakodylsäure destillirt werden, ohne dass diese im mindesten oxydirt oder zersetzt würde. Dieselbe Anomalie zeige sich noch hervorstechender am Stannäthyl, welches sich, wenn man es als gepaartes Radical betrachten wolle, mindestens in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden müsse, um die dem Zinnoxydul und Zinnoxyd entsprechenden Verbindungen zu bilden. Stannäthyl oxydire sich nun leicht zu Oxydul, aber diese Verbindung zeige nichts von dem mächtigen Bestreben, mit einem weiteren Aequivalent Sauerstoff sich zu vereinigen, welche für das Zinnoxydul so charakteristisch sei; man könne sie sogar mit verdünnter Salpetersäure kochen, ohne dass sie oxydirt werde.

Betrachte man die Formeln der unorganischen chemischen Verbindungen, so falle selbst einem oberflächlichen Beobachter die im Allgemeinen darin herrschende Symmetrie auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigten die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Aeq. anderer Elemente enthalten seien, und nach diesen Verhältnissen werde den Affinitäten dieser Körper am besten Genüge geleistet. So habe man nach dem Aequivalentverhältniss 1:3 die Verbindungen NO_3 , NH_3 , NJ_3 , NS_3 ; PO_3 , PH_3 , PCl_3 ; SbO_3 , SbH_3 , SbCl_3 ; AsO_3 , AsH_3 , AsCl_3 , u. a., nach dem Aequivalentverhältniss 1:5 die Verbindungen NO_5 , NH_4O , NH_4J ; PO_5 , PH_4J u. a. Aus den angeführten Beispielen gehe nun zur Genüge hervor, dass eine Gesetzmässigkeit in der Gruppierung der Atome herrsche und dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt werde.

„Es war“, fährt Frankland fort, „vermuthlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmässigkeit in den complicirteren organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte; und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die damals bekannten Thatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, dass die Eigenschaften einer organischen Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhingen, so würde diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen haben, als bereits geschehen ist. Eine solche Annahme konnte nur zu einer Zeit gemacht werden, wo die Thatsachen, auf welche sie gegründet wurde, wenig zahlreich und unvollkommen bekannt waren, und so wie die Untersuchung der Substitutionserscheinungen fortschritt, wurde jene Annahme unhaltbar und die Fundamentalsätze der elektrochemischen Theorie traten wieder hervor. Die Bildung

Untersuchung der organischen Verbindungen, welche Sauerstoff enthalten, verspricht, eine Vermittelung zwischen beiden Reihen bewirken zu helfen, welche so lange die Ansichten der Chemiker entzweiten und die allzu vorschnell als unvergleichlich mit einander betrachtet wurden; denn während es klar ist, dass gewisse Typen von Verbindungsreihen existiren, ist es andererseits eben so klar, dass die Natur einer von dem Original sich ableitenden Substanz wesentlich von dem elektro-positiven Charakter der darin enthaltenen einzelnen Atome und lediglich von der relativen Stellung dieser Atome abhängt.“ So werde durch Vereinigung mit 1 Aeq. Sauerstoff der elektro-positiv Charakter des Zinks nahezu aufgehoben. Wenn aber Zink sich mit 1 Aeq. Methyl oder Aethyl verbindet, so werde sein positiver Charakter durch die hinzukommende positive Atomgruppe erhöht, anstatt aufgehoben, und die Verbindung zeige jetzt so ausgezeichnete Verwandtschaft mit den elektronegativen Elementen, dass sie sich von selbst entzweiten. Antimonoxyd habe auch wenig Neigung, sich höher zu oxydiren, aber wenn die darin enthaltenen drei Atome Sauerstoff durch elektropositives Aethyl ersetzt würden, so werde durch die Affinität bedeutend erhöht. Frankland stellt die „unorganischen Typen“ ihre „metallhaltigen organischen Derivate“ gegenüber, z. B.

| Unorganische Typen. | Metallhaltige organische Derivate. |
|--|---|
| As $\begin{pmatrix} S \\ S \end{pmatrix}$ | As $\begin{pmatrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{pmatrix}$ Kakodyl |
| As $\begin{pmatrix} O \\ O \\ O \end{pmatrix}$ | As $\begin{pmatrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ O \end{pmatrix}$ Kakodyloxyd |
| As $\begin{pmatrix} O \\ O \\ O \\ O \\ O \end{pmatrix}$ | As $\begin{pmatrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ O \\ O \\ O \end{pmatrix}$ Kakodylsäure |
| Sn O | Sn (C ₄ H ₅) Stannäthyl |
| Sn $\begin{pmatrix} O \\ O \end{pmatrix}$ | Sn $\begin{pmatrix} C_4 H_5 \\ O \end{pmatrix}$ Stannäthyloxyd |

58 Die Sättigungscapacität der Grundstoffe

Da man vielfach angenommen hat, dass Frankland durch diese Abhandlung sich als Typiker bekannt und, entgegen seiner ausdrücklichen Versicherung, mit der elektrochemischen Theorie gebrochen habe, so muss ich mir nachfolgende Bemerkungen erlauben.

Frankland verkennt hier in einem gewissen Grade seinen Standpunkt sowie den des Typikers. Es ist nicht ein nebensächlicher Umstand, wie es Frankland aufzufassen scheint, dass Laurent und Gerhardt der Stellung der Atome den grössten Einfluss bezüglich der Natur der Verbindung zuerkennen, sondern das ist gerade das Wesen des typischen Systems. Laurent*) leugnet ganz entschieden jeglichen Einfluss der Natur der Atome, Gerhardt**) erkennt die Natur der Atome nur innerhalb des Typus an, das Wesentliche, Primäre, ist ihm also der Typus, das Unwesentliche, Secundäre, die Natur des Elements. Nehmen wir aber dies das typische System Charakterisirende hinweg, so hört es auch auf, das System zu sein, welches so ganz der classischen Richtung entgegengesetzt ist; es tritt dann darin eine Anschauung hervor, welche Berzelius von dem Jahre 1826 ab vertreten hatte. Im Jahre 1820 hatte Mitscherlich den Isomorphismus entdeckt; er hatte gezeigt, dass Körper von gleicher atomistischer Zusammensetzung eine gleiche Krystallform besitzen; dieses Gesetz ist in der Hand Berzelius' sofort als Mittel angewendet worden, um einerseits die Atomgewichte der Elemente, andererseits die atomistische Constitution der Verbindungen festzustellen. Hierzu dienten ihm besonders die schwefelsauren Salze von Chromoxyd, Eisenoxyd und Mangan- oxyd; man konnte diese in den Alaun für die Thonerde einführen; ohne die dem Alaun zukommende Krystallform zu verändern. Da er aber das Chromoxyd als aus 2 Atomen Chrom und aus 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt fand, so folgte er dasselbe für die Constitution der Thonerde, des Eisenoxyds, des Manganoxyds: die Zusammensetzung der einen

*) S. „Entw. d. mod. Chem.“, Heft II, S. 24, 25.

**) L. c. S. 80.

Verbindung galt ihm also, um das freilich damals noch nicht geläufige Wort zu gebrauchen, als Typus für die der drei übrigen (Lehrbuch, V. Aufl. Bd. 3, S. 1166). Berzelius macht nun von der gewonnenen Erkenntniss einen ganz einschneidenden Gebrauch; ein Vergleich seiner Atomgewichtstabelle von 1815 mit der von 1826 erweist dies zur Genüge. Wie hätte er denn überhaupt sein grosses Werk: die Bestimmung der Atomgewichte und der Zusammensetzung der Verbindungen, durchführen können, wenn er nicht von solchen Gesichtspunkten ausgegangen wäre? Es ist durchaus falsch, die Lehre von der Valenz für etwas fundamental Neues auszugeben. Die Bestimmung der Atomgewichte war bereits eine Verwirklichung dieses Gedankens; sie war nur möglich, weil man erkannt hatte, dass die Verbindungen in ihren quantitativen Verhältnissen analoge Beziehungen aufweisen: die Valenzlehre ist nichts als eine bestimmtere Formulirung dieser Beziehungen. Berzelius verglich dann ferner die Zusammensetzung des Aethers und des Alkokols mit der des Wassers*), Kolbe und Frankland die Zusammensetzung der Chloride der Alkoholradicale mit der der Chlorwasserstoffsäure u. s. w.

Wenn also immer mehr solche Erwägungen in den Vordergrund traten, so lag dies vollständig in dem Entwicklungsgange der classischen Richtung; die typische Richtung aber war weder nützlich noch nothwendig, da sie einen an sich vollständig richtigen Gedanken von einem total falschen Gesichtspunkte aus betrachtete. Von der Thatsache ausgehend, dass die verschiedensten Elemente sich gegenseitig vertreten konnten, ohne dass die molekulare Form der Verbindung zerstört wurde, schritt sie bis zur Verneinung der Natur der Elemente.

Unbegreiflich mochte es allerdings den einer wissenschaftlichen Kritik entfremdeten Typikern erscheinen, dass Frankland gegen Kolbe's Paarungstheorie sich erhob. Frankland hatte klar eingesehen, dass dem Paarling eine ganz

*) S. Heft II, S. 141, 142.

bestimmte und wichtige Rolle zukomme, während Kolbe dem Paarling einen wesentlichen Einfluss auf die Natur der Verbindung absprach; in so weit aber Kolbe seine Theorie ausgedehnt hatte, war seine Behauptung durch die Thatsachen hinlänglich gerechtfertigt; eine Verallgemeinerung aber vertrug dieser Satz nicht, ist auch von Kolbe nicht versucht worden.

Nun war aber auch Frankland's anfängliche Formulirung zu spitz und schien dem Geiste der elektrochemischen Theorie entgegengesetzt; Kolbe protestirte, die Controverse gelangte aber zu einem für beide Theile befriedigenden Aus-
trag. Ich glaube hierauf näher eingehen zu müssen, da nach meiner Meinung über die Tragweite dieses Streites, namentlich über die Stellung, in welche Kolbe dadurch gedrängt worden sein soll, ganz falsche Ansichten in Umlauf gekommen sind.

Kolbe hatte in seinem Lehrbuche (S. 22) gesagt:

„Auf eine andere höchst merkwürdige Beziehung hat vor Kurzem zuerst Frankland aufmerksam gemacht, welche zwischen der Zahl der von einem Elemente gebundenen Paarlingsatome und der Sauerstoff-, Chlor- etc. -Atome stattfindet, die von dem gepaarten Radicale als Maximum aufgenommen werden können. Beide ergänzen sich nämlich zu derjenigen höchsten Zahl von Atomen, womit das gepaarte Element im freien Zustande mit Sauerstoff, Chlor etc. sich zu vereinigen vermag.“

„Frankland hat hieraus folgern zu dürfen geglaubt, dass in dem Kakodyl, Stibmethyl, Stannäthyl u. a. eine wahre Vertretung verschiedener Sauerstoffatome durch eben so viele Atome Methyl oder Aethyl stattfinde, mit anderen Worten, dass die Kakodylsäure Arseniksäure sei, welche 2 Atome Methyl an der Stelle von 2 Atomen Sauerstoff enthalte, und

dass das Stannäthyloxyd nach der rationellen Formel $\text{Sn} \begin{Bmatrix} \text{C}_4 \text{H}_5 \\ \text{O} \end{Bmatrix}$

zusammengesetzt betrachtet werden müsse, worin sich die Substitution von 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Aethyl ausspricht. So wenig man dieser Annahme beistimmen kann,

so lässt sich doch nicht bezweifeln, dass hier eine Gesetzmässigkeit obwaltet.“

Kolbe schlägt nun zwei Deutungen vor, um diese That-sachen mit der elektrochemischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen; ich citire die zweite, die mir die wahrscheinlichste dünkt, weil sie im strengen Sinne dieser Theorie gedacht ist.

„Es wäre auch denkbar, dass ein jedes Element eine absolut höchste Sättigungscapacität besitzt, und dass derselben nach beiden Seiten hin, sowohl durch Aufnahme eines positiven Elements, des Wasserstoffs, Aethyls etc., wie durch Verbindung mit einem negativen Element (Sauerstoff, Chlor) Genüge geleistet werden kann, ohne dass darum beide gleiche Functionen zu haben brauchen, wie Frankland annimmt. In diesem Sinne wären etwa die Salpetersäure und das Ammoniumoxyd zu vergleichen, welches letztere in seinem Radical 4 Atome Wasserstoff mit Stickstoff verbunden enthält, während erstere sich als das Oxyd des analogen Radicals NO_4 darstellt.“ (l. c. S. 23.)

Erinnern wir uns, dass nach der elektrochemischen Theorie die Atome elektrisch polar sind, also zwei Anziehungspunkte entgegengesetzter Natur haben, so herrscht die vollkommenste Harmonie zwischen dieser Deutung und den Grundsätzen der Theorie. Ja in der Berzelius'schen Paarungstheorie befindet sich bereits ein Satz, der nur der Erweiterung bedarf, um genau mit der von Kolbe gegebenen Deutung übereinzustimmen; ich habe den Satz bereits citirt, er lautet: „Bei der Vereinigung einer Säure mit einer Basis muss angenommen werden, dass sich immer ein bestimmter und unveränderlich bleibender Punkt von dem Atom der Säure gegen einen ebenso bestimmten Punkt der Basis richtet, woraus folgt, dass das Atom der Säure andere Punkte hat, an welche sich niemals eine Basis legt, wie als Axiom aus den elektrochemischen Ansichten folgt.“ (Vergl. oben S. 10.)

Aus einer späteren Erklärung Kolbe's geht nun auch hervor, dass Frankland seine erste Formulirung durchaus nicht so streng verstanden wissen wollte. Es heisst dort (An-

nenal. Bd. 101, S. 251 — 265): „Die Zahl der negativen Elemente, womit sich ein gepaartes Radical vereinigt, ist immer abhängig von der Zahl der positiven Elemente, welche in der Verbindung vorhanden sind. Beide, Sauerstoff und Methyl, z. B. in dem Kakodyloxyd und der Kakodylsäure ergänzen sich in der Weise, dass ihre Summe gleich ist der Zahl von Sauerstoffatomen in denjenigen Oxyden des Arsens (arsenige Säure und Arsensäure), wovon das Kakodyloxyd und die Kakodylsäure die Analoga sind.

Ferner: „Wir“ — Kolbe und Frankland — „sind der Ansicht, dass in den Oxyden der Metalle einzelne, mitunter auch alle Sauerstoffatome durch eben so viele Atome eines positiven Elementes, z. B. Wasserstoff, Methyl, vielleicht auch die sauerstoffhaltigen Säureradiale ersetzt werden können, und dass in Folge dieser merkwürdigen Substitution neue conjugirte Verbindungen entstehen, welche sich als die Oxyde selbständiger conjugirter Radiale darstellen oder, wenn aller Sauerstoff substituirt ist, bald die Radiale selbst (Trimethylantimon), bald Hydrüre, Methylüre u. s. w. sind. Stets nehmen die positiven Eigenschaften eines Elementes, welches sich mit Wasserstoff, Methyl und ähnlichen positiven Radicalen in obiger Weise verbindet, in erheblicher Weise zu. In gleicher Weise nimmt die Sättigungscapacität der mehrere Atome Sauerstoff enthaltenen Oxyde, wenn sie Basen sind, den Säuren gegenüber, wenn sie Säuren sind, den Basen gegenüber ab. Das Zinnoxid, SnO_2 , ist eine schwache Basis und sättigt zwei Säureatome, das Aethylzinnoxid, $(\text{C}_4\text{H}_5)\text{SnO}$, hat stark basische Eigenschaften und verbindet sich nur mit einem Atom Säure zu einem neutralen Salze.“

Die Schlüsse, welche dann Kolbe hieraus bezüglich der Constitution der Phosphorsäuren, der der Essigsäure homologen Säuren u. s. w. zieht, hat er zur Grundlage einer umfassenden Theorie der organischen Verbindungen gemacht, worüber ich später zu berichten haben werde.

Man sollte meinen, dass die durchaus unzweideutigen Erklärungen der beiden Forscher die Möglichkeit einer anderen

Auffassung des Sachverhaltes hätten beseitigen müssen. Es ist aber dem nicht so. Die moderne Geschichtsschreibung, mit Ladenburg an der Spitze, feiert die Abhandlung Frankland's als einen Abfall von dem elektrochemischen Princip. „Für die Typiker“, sagt Ladenburg, „war Frankland's Uebertritt ein Gewinn, denn er brachte ihnen fremde Anschauungen mit, welche sich vortrefflich verwerthen liessen. Ich will nicht behaupten, dass jene den letzten grossen Schritt, die Unterscheidung der Atome nach ihrer Valenz, nicht auch selbstständig hätten thun können. So wie die Entwicklung wirklich erfolgte, ist der Einfluss Kolbe's, und namentlich auch der Ideen Frankland's auf die Vertreter der Gerhardt-Williamson'schen Schule ... kaum zu verkennen.“ (Ladenburg, Vorträge etc. S. 247.)

Dem gegenüber glaube ich nachgewiesen zu haben, dass zwischen der typischen Auffassung Frankland's und Kolbe's und der Gerhardt's ein tiefgreifender Unterschied besteht, den Ladenburg ganz ignorirt. In der Anerkennung aber, die Ladenburg der Richtung der beiden Forscher zollt, liegt eine indirecte, aber evidente Bestätigung der Behauptung, dass die typische Richtung sich ganz unabhängig von der classischen entwickelte, dass sie mit derselben gar keine Fühlung mehr besass. Was soll es denn anders heissen: Frankland brachte fremde Anschauungen mit? Sind das etwa die individuellen Anschauungen Frankland's gewesen? Nein! es waren die classischen Grundsätze der classischen Richtung! Giebt es ferner noch einen besseren Beleg für die Behauptung, dass die typische Richtung nur durch den Einfluss der classischen von weiteren Verirrungen zurückgehalten worden ist?

„Es war“, bemerkt Ladenburg weiter, „für Kolbe keine leichte Aufgabe, Frankland in seinen neuesten Entwicklungsstufen zu folgen; annehmen, dass die Affinität der Elemente stets durch dieselbe Zahl von Atomen ohne Rücksicht auf deren chemischen Charakter gesättigt werde, hiess die elektrochemische Theorie vollständig aufgeben, hiess erklären, dass die elektrochemische Natur der Elemente ohne Einfluss sei auf

die Entstehung von Verbindungen. Dazu konnte sich Kolbe nicht sofort entschliessen*); in seinem Lehrbuche sucht er, die Prämissen der Frankland'schen Argumentation anerkennend, diese durch neue Hypothesen mit den elektrochemischen Grundsätzen zu vereinigen, und erst im Jahre 1857 bekennt er sich zu Frankland's Auffassungen, welche er weiter ausführt, indem er sie zu einer Grundlage der organischen Chemie benutzt.“ (l. c. S. 247.)

Ich habe die Erklärungen, welche Kolbe an beiden Stellen giebt, ihrem wesentlichen Inhalte nach citirt, und kann mich deshalb auf folgende Bemerkungen beschränken. Ladenburg kennt die elektrochemische Theorie nicht, obwohl er es unternimmt, sie zu kritisiren, statt zu studiren; er kennt nur das, was Gerhardt, Wurtz u. s. w. dafür ausgegeben haben. Ladenburg könnte sonst unmöglich die Behauptung aussprechen, dass Kolbe neue Hypothesen ausgedacht habe, um die Anschauung Frankland's mit den elektrochemischen Grundsätzen zu vereinbaren; denn es handelte sich ja nur darum, Grundsätze zur Anwendung zu bringen, die so lange bestehen, als die elektrochemische Theorie selbst**).

Ich kann deshalb auch nicht finden, dass Kolbe sich zu Frankland bekehrt habe, sondern finde umgekehrt, dass Frankland — vorausgesetzt dass letzterer überhaupt die elektrochemische Theorie für angegriffen hielt, was aber seinen bestimmten Erklärungen widersprechen würde — sich durch Kolbe von der Vereinbarkeit seiner Auffassung der Paarung mit der elektrochemischen Theorie überzeugen liess. Kolbe und Frankland haben mit Berzelius das Schicksal getheilt, wiederholt missverstanden zu werden.

*) Er hat sich nie dazu entschlossen.

**) Denselben Gegenstand habe ich nachmals, mit neuen Belegen ausgestattet, in einer Abhandlung dargestellt, welche unterdessen längst erschienen ist; sie führt den Titel: „Die Lehre von der chemischen Valenz und ihr Verhältniss zur elektrochemischen Theorie.“ Journal f. praktische Chemie [2] Bd. 20, S. 209 — 242 und Separatabdruck, A. Barth, Leipzig 1879.

IV.

Die Theorie der gemischten und multiplen Typen.

In dem Vorhergehenden haben wir die Entwicklung der classischen Richtung bis zu dem Punkte verfolgt, wo Frankland erkannte, dass den sogenannten Paarungserscheinungen nichts anderes zu Grunde liege, als das verschiedene Sättigungsvermögen der Elemente. Diese Erkenntniss ist auch von grossem Einfluss auf die Entwicklung des typischen Systems gewesen; aber keineswegs ist dieselbe in dieser klaren, unzweideutigen Form verwerthet worden, welche Frankland ihr gegeben hatte — das wäre ja das Ende der typischen Betrachtung gewesen —, sondern man hat versucht, den reinen Kern nochmals mit der werthlos gewordenen Typentheorie zu verhüllen: die Typentheorie trat damit in ihr zweites Stadium, sie entwickelte sich zu der Lehre von den multiplen und gemischten Typen. Die Anfänge hierzu hatten schon Gerhardt, Williamson und Odling gelegt; dieselben zu einer tauben Blüthe cultivirt zu haben, ist von Seite der deutschen Chemiker insbesondere das Verdienst Kekulé's.

Erst später verliess man die typische Auffassung und Schreibweise und verwandelte jene in die Lehre von der constanten Valenz. Aber auch in dieser Form gewann die errungene Einsicht ein durchaus dogmatisches und scholastisches Gepräge; man zeigte sich auch hier unfähig, die wissenschaftliche Erkenntniss als eine entwicklungsfähige und

entwickelungsbedürftige zu erfassen: das Sättigungsvermögen der Atome, behauptete man, ist nun nach allen Seiten hin bestimmt und erkannt, so, wie wir es heute aussprechen, ist es ein für allemal, es ist ein absolut constantes. Die Thätigkeit der dieser Richtung verfallenen Chemiker lief nun wieder darauf hinaus, Verbindungen zu erzeugen, die diesen Gedanken experimentell bestätigen sollten; wo aber die Thatsachen widersprachen, ersann man eine Unzahl von Hypothesen, welche die Ueberzeugung von der Uebereinstimmung der Grundidee mit den Thatsachen erbringen sollten und scheinbar auch erbrachten. Das Kind bekam nun auch einen neuen Namen; es hieß nicht mehr Typentheorie, sondern Structurtheorie, war aber in all' seinen Fehlern und Schwächen dasselbe geblieben. Doch wir wollen dem Gange der Untersuchung nicht allzuweit vorgehen, denn die sogenannte Structurtheorie gehört einem späteren Zeitraume an. Im Uebrigen ist nicht zu verkennen, dass diese Richtung eine der Strömung der Zeit ganz entsprechende ist. In den praktischen Bestrebungen derselben ist die uneingeschränkte Entfaltung jeder, auch der erbärmlichsten, Individualität das einzig leitende Princip; der „Kampf ums Dasein“, der in der Thierwelt wüthet, findet methodisch Anwendung im Handel und Wandel; in der Wissenschaft artet der Erkenntnisstrieb aus: er wird blind; der unersättlichen Habgier, die ihre Befriedigung im Börsen-, Häuser- oder Länderschacher sucht, steht von Seite der Wissenschaft ein unbegrenzter Wissensdurst und eine Originalitätssucht des wissenschaftlich thätigen Subjectes gegenüber, welches alles selbst entdecken und begreifen will. Die Wissenschaft geht aber damit, wie L. Feuerbach sagt, ihres Adels verlustig, wird zu einem gemeinen Handwerk degradirt, denn das sittliche Princip beider Richtungen ist die unbeschränkte Bejahung egoistischer Motive. Die Beschäftigung mit der Wissenschaft hört auf die Bethätigung der reinen, interesselosen Wahrheitsliebe zu sein, wird zu jenem Denken, „welches nur eine formelle, gegen den Inhalt gleichgiltige Thätigkeit ist, und sich selbst zum Mittel der unlautersten Zwecke erniedrigen kann, aber eben des-

wegen auch ein der Bestimmung des Denkens widersprechendes, wesenloses, eitles, schlechtes Denken ist.“

Es darf uns demgemäss — um zu unserer eigentlichen Aufgabe zurückzukehren — auch nicht wundern, wenn uns in der modernen Chemie Behauptungen entgegentreten, die nicht von Wahrheits- oder Erkenntnissliebe zeugen. Als Frankland das Sättigungsvermögen der Elemente entdeckt hatte, hat man, wie ich in dem vorigen Capitel zeigte, sich des Kunstgriffes bedient, seine Abhandlung als einen Uebertritt zur typischen Betrachtungsweise zu feiern; von Kolbe ward behauptet, dass er thatsächlich Typiker sei und nur aus äusserlichen Gründen die Uebereinstimmung mit den Typikern ablehne. Es wird ihm damit ein Mangel an Wahrheitsliebe zugeschoben, die meines Erachtens allein die Verbreiter solcher Behauptungen trifft.

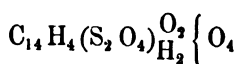
Was nun Frankland anbelangt, so möchte ich diesen Umstand nicht allzu sehr urgiren, da die nicht zureichend begrenzte Anerkennung, die er Laurent und Dumas zollt, wenigstens scheinbar einige Berechtigung zu solchen Behauptungen bietet; auch hat er, wenigstens soviel ich weiss, hiergegen keinen Einspruch erhoben. Was aber Kolbe anbetrifft, so hat dieser wiederholte Male in durchaus klarer, jeden Zweifel beseitigender Weise gegen solche Unterstellungen protestirt, wie späterhin ersichtlich werden wird.

Meine Aufgabe ist es hier zu zeigen, in welcher Weise Frankland's Entdeckung in dem typischen Systeme Verwerthung fand; damit wird sich die Nichtigkeit solcher Behauptungen von selbst ergeben. Wie ich bereits Eingangs andeutete, hat für die moderne Richtung Kekulé das geleistet, was Frankland und Kolbe für die classische. Frankland's Entdeckung hatte den Paarungsbegriff überflüssig gemacht, und dem entspricht auf der anderen Seite die Umbildung, welche Kekulé mit dem typischen System Gerhardt's vornahm. Dass diese Auffassung selbst von der modernen Geschichtsschreibung getheilt wird, geht aus folgenden Worten Ladenburg's hervor:

„Schon Gerhardt hatte die Aminsäuren, welche er in seinem Lehrbuche zu den *acides conjugués* zählt, im Jahre 1853 auf den Typus Ammoniak + Wasser bezogen. Darauf zurückgehend, zugleich aber der Idee eine wesentliche Ausdehnung gebend, zeigt Kekulé 1857, wie durch die Annahme von gemischten Typen die Scheidung zwischen gepaarten und anderen Verbindungen vollständig unnöthig wird. Die Möglichkeit dieser Hypothese beruhte auf dem von Williamson eingeführten Begriff mehrbasischer Radicale; durch diese ward es verständlich, wie zwei vorher getrennte Moleküle zu einem einzigen vereinigt werden. Williamson hatte durch die Natur des Radicals SO_2 das Zusammentreten von zwei Molekülen Wasser erklärt, wodurch die condensirten Typen entstanden. Kekulé benutzt diese Idee zur Aufstellung der gemischten Typen.“ (Ladenburg, Vorträge etc. S. 234.)

Kekulé hat seine Ansichten in zwei Abhandlungen (Ann. Chem. Pharm. Bd. 104, S. 129 — 150; Bd. 106, S. 129 — 159) niedergelegt und diese dann später in seinem Lehrbuche der organischen Chemie (Erlangen, bei Enke 1867) vereinigt*).

Kekulé kritisirte zunächst die Ansichten Limpricht's und v. Uslar's; dieselben wollten nachgewiesen haben, dass die Sulfobenzoësäure das Radical $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_4$, enthielte und dass ihr die Formel:



zukomme (s. S. 7 dieser Schrift).

Kekulé sagt hingegen: „Ich sehe nicht ein, worin die Vorzüge einer solchen Anschauungsweise — die zudem im Wesentlichen nichts weiter ist als eine Wiederholung der Ansichten, die Gerhardt und Chancel 1852 zuerst mit-

*) Bei Darlegung der Ansichten Kekulé's werde ich mich sowohl auf das in den Abhandlungen wie auf das in dem Lehrbuche Niedergelegte beziehen; sind Band- und Seitenzahl angegeben, so ist das Citat den Abhandlungen, bei Angabe der Paragraphen aber dem Lehrbuche entnommen.

theilten und die Gerhardt seitdem in seinem *Traité* ausführlicher entwickelte — bestehen; und ich glaube die Wissenschaft wird wenig an Klarheit und die neue Theorie wenig an Anhängern gewinnen, wenn man ohne Noth, und nur um auf einfache Typen beziehen zu können, stets neue und namentlich so complicirt zusammengesetzte Radicale annimmt. Man ist dann nicht weit mehr entfernt von der Reform der Radicaltheorie, die Berzelius in seinen letzten Jahren vertrat, die fast eben so viel hypothetische Radicale als dargestellte Verbindungen kannte und die zu jedem neu entdeckten Körper gleich neue Radicale erfand.“ (Bd. 104, S. 131.)

Kekulé zeigt nun auch, dass die Formel Verschiedenes unerklärt lässt; die Darlegung solcher Details ist aber nicht meine Aufgabe, da ich nicht beabsichtige, eine Kritik einzelner Deutungen, sondern eine der Gesamtanschauung zu geben.

Die Elemente könne man in wenige Gruppen eintheilen:

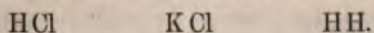
1. Gruppe: Einatomige oder einbasische, d. h. solche, von welchen ein Atom äquivalent ist einem Atom H.

2. Gruppe: Zweiatomige oder zweibasische, von welchen ein Atom äquivalent ist zwei Atomen Wasserstoff.

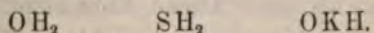
3. Gruppe: Dreiatomige oder dreibasische, von denen ein Atom äquivalent ist drei Atomen H.

Die Kohlenstoffverbindungen fänden ihre einfachste Deutung in der Annahme, dass der Kohlenstoff vieratomig sich verhalte. (§. 188.)

Ein Atom eines Elementes der ersten Gruppe verbinde sich mit einem Atom eines anderen Elementes derselben Gruppe:



Ein Atom eines zweiatomigen Elementes verbinde sich mit zwei Atomen eines Elementes oder zweier verschiedener Elemente der ersten Gruppe:



Ein Atom eines dreiatomigen Elementes bedarf drei Atome von einatomigen Elementen:



70 Theorie der Kohlenstoffverbindungen

Betrachte man die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, aus welchen man Schlüsse über die chemische Natur dieses Elementes herleiten könne, z. B.:

| | |
|----------------------------|--------------------------|
| Grubengas | CH_4 |
| Methylchlorid | CH_3Cl |
| Chloroform | CHCl_3 |
| Chlorkohlenstoff | CCl_4 |
| Kohlensäure | CO_2 |
| Phosgengas | COCl_2 u. s. w. |

so sehe man stets vier Atome eines einatomigen oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes mit einem Atom Kohlenstoff vereinigt; dies führe zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vierbasisch sei. (§. 270.)

Für Substanzen nun, welche eine grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, müsse man annehmen, dass die verschiedenen Kohlenstoffatome „aneinander gelagert“ seien. Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall sei der, dass eine Verwandtschaftseinheit des einen Kohlenstoffatoms mit einer Verwandtschaftseinheit des anderen in Verbindung trete. Von den 2×4 , also acht Verwandtschaftseinheiten der zwei Kohlenstoffatome würden also zwei verwendet, um die beiden Atome selbst zusammenzuhalten; es blieben mithin sechs Verwandtschaftseinheiten übrig, die durch die Verwandtschaft anderer Atome gebunden werden könnten, z. B.:

| | |
|---|---|
| Aethylwasserstoff | C_2H_6 |
| Aethylchlorid | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ |
| Ethylchlorid | $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ |
| $1\frac{1}{2}$ Chlorkohlenstoff | C_2Cl_6 |
| Aldehyd | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ |
| Acetonitril | $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ etc. (§. 273.) |

Treten mehr als zwei Atome Kohlenstoff zusammen, so würde für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom die Basicität der Gruppe um zwei Einheiten erhöht; man erhalte dadurch folgenden allgemeinen Ausdruck:

$$2 + n(4 - 2) = 2 + 2n.$$

Verbindungen von drei Kohlenstoffatomen enthielten also so viel Atome anderer Elemente, dass die Summe der chemischen Einheiten dieser acht sei. Für Verbindungen von vier Atomen Kohlenstoff sei diese Summe = 10, bei 5 Atomen Kohlenstoff = 12, z. B.:

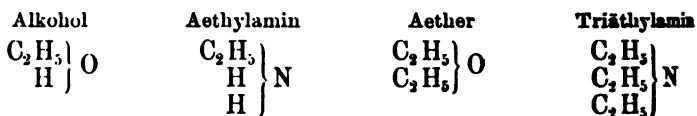
| | |
|------------------------------|----------------------------|
| Butylwasserstoff | C_4H_{10} |
| Butylchlorid | C_4H_9Cl |
| Butyronitril | C_4H_7N |
| Bernsteinsäureanhydrid . . . | $C_4H_4O_3$ |
| Amylwasserstoff | C_5H_{12} |
| Amylenchlorid | $C_5H_{10}Cl_2$ |
| Angelicasäure | $C_5H_8O_2$ |
| Brenzweinsäureanhydrid . . . | $C_5H_6O_3$ etc. (§. 274.) |

Bei den seither betrachteten Beispielen sei angenommen worden, dass alle mit der Kohlenstoffgruppe verbundenen Atome durch die Verwandtschaftskraft des Kohlenstoffs festgehalten würden. Man könne sich aber ebenso gut denken, dass mehratomige Elemente (O, N etc.) sich so an die Kohlenstoffgruppe anlagern, dass nur ein Theil der Verwandtschaftskraft dieser mehratomigen Elemente, nur eine der zwei Einheiten des Sauerstoffs z. B. oder nur eine der drei Einheiten des Stickstoffs durch den Kohlenstoff gebunden seien, so dass bei dem Sauerstoff noch eine, bei dem Stickstoff noch zwei Verwandtschaftseinheiten übrig blieben, die noch durch andere Atome gebunden werden könnten. Diese anderen Atome würden also durch Vermittelung des Sauerstoffs oder des Stickstoffs mit der Kohlenstoffgruppe zusammengehalten und stünden mit dieser nur indirect in Verbindung.

Eine solche indirecte Vereinigung werde durch die typische Schreibweise der Formeln bis zu einem gewissen Grade ausgedrückt. Die kohlenstoffhaltige Gruppe erschiene darin als Radical und man sage, das Radical vertrete ein Atom Wasserstoff, weil es ebenso gut die eine Verwandtschaftseinheit des Sauerstoffs oder des Stickstoffs sättige, wie ein Atom Wasserstoff. Durch solche mehratomige Elemente könnten

72 Theorie der Kohlenstoffverbindungen

dann mehrere kohlenstoffhaltige Gruppen zusammengehalten werden.

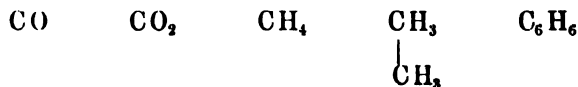


(§. 275).

Kekulé unterscheidet nun aber nur drei Haupttypen, den Wasserstoff, das Wasser und das Ammoniak:



Den Typus Grubengas, CH_4 , unterscheidet er nicht; das ist nun einerseits anzuerkennen, obwohl es im Sinne der Auffassung Kekulé's inconsequent ist. Dadurch allein, dass der Kohlenstoff mit einer relativ sehr grossen Anzahl von Atomen in einer Verbindung vorhanden sein kann, einer Anzahl, deren Grenze heute kein Chemiker zu bestimmen im Stande ist, tritt er heraus aus der Reihe der übrigen Elemente, und wird, wie Mohr es treffend (Mech. Theorie etc. S. 196, 207) ausdrückt, zum Pair derselben. Worin nun diese „Aneinanderlagerung“ bestehe, das begründet Kekulé nicht weiter, wie überhaupt der echte Typiker jeder tiefer liegenden Frage, insbesondere solche, welche die chemische Affinität betreffen, sorgsam aus dem Wege geht. Mit der leeren Behauptung, dass die Kohlenstoffatome je eine Verwandtschaftseinheit gegenseitig binden, ist die Klippe glücklich umschifft, und nun wird weiter argumentirt. Wir werden jedoch später sehen, dass diese „Theorie“ nicht so einfach ist, wie sie aussieht, dass sie vielmehr eine ganze Reihe von anderen Hypothesen nach sich zog. Würde Kekulé nicht bemüht sein eine künstliche Einheit zu erzeugen, so müsste er schon jetzt mindestens fünf Typen des Kohlenstoffs aufstellen, nämlich den Typus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Grubengas, Aethylwasserstoff (Dimethyl) und den Benzolring:



In den oben genannten Haupttypen sei jedes Element der Repräsentant zunächst aller anderen Elemente, die derselben Gruppe angehören. So könne man also sagen, das Kalihydrat sei Wasser, worin ein Atom Wasserstoff vertreten sei durch Kalium, was uns bereits Gerhardt gelehrt hat. Kekulé wird auch solchen Definitionen, wie das Aethylsulfid ist Wasser, worin der Sauerstoff durch Schwefel, die beiden Wasserstoffe durch Aethyl ersetzt sind, seinen Beifall nicht versagen können.

Wer zum ersten Male diese Definition hört, wird unwillkürlich an das Lichtenberg'sche Messer ohne Klinge, an welchem der Stiel fehlte, erinnert. Ich wenigstens bin dieses Eindrucks nicht mehr los geworden, ja ich habe die Ueberzeugung gewonnen, dass die ganze Typen- und Structurtheorie diesem Messer ohne Klinge und ohne Stiel gleicht.

Kekulé geht indessen noch viel weiter — und hier beginnt seine Originalität — er sagt: „Man sieht nun leicht, dass mehrere Moleküle der Typen vereinigt werden können, wenn an die Stelle von mehreren Wasserstoffatomen (die dabei selbst nur als Repräsentanten aller einatomigen Elemente betrachtet werden) ein Atom eines mehratomigen Elements tritt.

„So kann z. B. der dreiatomige Phosphor drei Moleküle Wasser und ebenso drei Moleküle Salzsäure zu einem untheilbaren Molekül zusammenhalten. Im ersteren Falle entsteht die phosphorige Säure, welche betrachtet werden kann als drei Moleküle des Typus H_2O , welche durch Eintritt von einem Atom Phosphor an die Stelle von drei Atomen Wasserstoff zusammengehalten werden:



Wasser



Phosphorige Säure

im letzteren Falle entsteht das Phosphorchlorür, welches als eine Vereinigung von drei Molekülen, HCl , betrachtet werden kann, in denen die drei Atome H durch ein Atom P ersetzt sind:

Typus



Phosphorchlorür



„Diese letztere Verbindung kann indessen auch als dem dritten Typus oder NH_3 zugehörig betrachtet werden, als NH_3 , dessen N durch P und dessen 3 H durch 3 Cl ersetzt sind.

„Ganz in derselben Weise kann das NH_3 selbst, also der dritte Haupttypus, zurückgeführt werden auf den Typus H_3 ; man kann es betrachten als 3H_2 , die durch den Eintritt des dreiatomigen Stickstoffs zu einem Molekül zusammengehalten sind; ebenso kann man das Wasser, also den zweiten Haupttypus betrachten als zwei Moleküle H_2 , in welchem zwei Atome H durch das zweiatomige Element O ersetzt sind.

„Man sieht, die verschiedenen Typen können alle auf einen, auf den Wasserstoff, der dabei selbst nur als Repräsentant der kleinsten Molekulargröße, als Einheit des Moleküles betrachtet wird, zurückgeführt werden. Mit anderen Worten: alle chemischen Verbindungen können betrachtet werden als eine Anzahl ideeller Wasserstoffmoleküle, die durch Eintritt eines oder mehrerer mehratomiger Elemente oder Radicale zu grösseren Gruppen zusammengehalten werden.“ (§. 195.)

Die Kritik dieser letzten Consequenz und damit — implizite wenigstens — dieser Theorie überhaupt hat Kekulé mit anerkennungswerther Offenheit selbst besorgt; anschliessend an das Vorhergehende, sagt er:

„Das Zurückführen der typischen Betrachtungsweise bis zu dieser letzten Consequenz zeigt deutlich, dass die ganze Anschauung nichts weiter ist als ein Vergleichen der verschiedenen Verbindungen in Bezug auf ihre Zusammensetzung; nicht etwa eine wirkliche Theorie, welche uns die Zusammensetzung selbst kennen lehrt. Die verschiedenen Typen sind also nicht etwa durch völlig verschiedene Constitution scharf getrennte Classen von Verbindungen, es sind vielmehr bewegliche Gruppen, in die man immer die Verbindungen zusammenstellt, welche den Eigenschaften nach, die man gerade besonders hervorheben will, eine gewisse Analogie zeigen.“ (§. 196)*).

*) Vergl. die noch stärkere Verurtheilung dieser Theorie durch Kekulé auf S. 77.

Ich könnte damit eigentlich schon meine Kritik über Kekulé beschliessen; denn Niemand wird eine wissenschaftliche Richtung noch für zeugungsfähig ansehen, welche an sich selbst öffentlich, vor allen Augen den schmähhichen Act der Castration vollzogen hat. Aber das hat nun Kekulé schon vor 22 Jahren gesagt und noch immer blüht seine „Theorie“; das beweist, dass man die Theorie für Ernst, seine Kritik aber für Spass genommen hat; wir müssen also weiter gehen.

Spätere Erklärungen lassen nämlich gar keinen Zweifel, dass Kekulé obige Ansicht aufgegeben hat. Er mochte nachgerade doch gemerkt haben, dass man nicht wohl für einen wissenschaftlichen Kopf angesehen werden könne, wenn man eine Richtung cultivire, der man selbst den Charakter der Wissenschaftlichkeit abgesprochen habe. In seiner von Unrichtigkeiten, Unklarheiten, Uebertreibungen aller Art strotzenden Rectoratsrede*), die Kolbe**) verdientermaassen würdigte, sagt Kekulé:

„Der Umstand, dass es gerade dem Chemiker vergönnt ist, heute als Vertreter der Gesamtuniversität von dieser Stelle zur gesammten Universität zu reden, beweist wohl, dass unsere Wissenschaft die verdiente Anerkennung jetzt im Allgemeinen gefunden hat. Aber so wie sie von mancher Seite überschätzt wird, so wird von anderer Seite selbst jetzt ihre wissenschaftliche Berechtigung noch öfter in Zweifel gezogen. Während der Laie, der gelegentlich ein chemisches Experiment gesehen oder von den grossartigen Anwendungen der Chemie auf die Praxis gehört hat, die Chemie für die schönste aller Wissenschaften erklärt, obgleich er von ihren wissenschaftlichen Zielen sich keinerlei Vorstellung zu machen vermag, neigen andererseits einseitige Vertreter so genannt humanistischer Fächer, indem sie ebenfalls die Anwendungen der Chemie mit ihrer wissenschaftlichen Aufgabe verwechseln, zu der unberech-

*) Die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie von A. Kekulé. Bonn 1878.

**) J. pr. Chem. Bd. 17 und Separatabdruck, A. Barth, 1878.

tigten Ansicht, die Chemie gehöre doch eigentlich auf die Polytechniken, nicht aber auf die universitas litterarum.“

Die Auffassung Kekulé's ist — nur nebenbei bemerkt — insofern schief, als der Umstand, dass die Frage, ob eine Disciplin auf einem Polytechnikum oder auf einer Universität gelehrt wird, durchaus nichts über ihre Wissenschaftlichkeit oder Unwissenschaftlichkeit aussagt. So wird von vielen geistreichen Aerzten — und es sind dies gerade grosse Therapeuten gewesen — die Wissenschaftlichkeit der Medicin in Abrede gestellt*); von Kirchmann hat den wissenschaftlichen Charakter der Rechtskunde geleugnet**), Göring ist sogar geneigt, der Mathematik den Charakter einer Wissenschaft abzusprechen***); kein Schüler Feuerbach's wird die Theologie für eine Wissenschaft halten. Um aber so etwas zu begründen, bedient man sich der Begriffsbildungen, und aus diesen heraus zeigt man dann, warum diese oder jene Disciplin in diesem oder jenem Sinne nicht wissenschaftlich geartet sei. Kekulé vereinfacht sich die Frage ungemein: er unterscheidet nach dem Orte, wo eine Disciplin gelehrt wird. Diese überaus flache Auffassung ist übrigens eines Mannes ganz würdig, der über die Atome nichts zu sagen weiss, als dass sie ein-, zwei-atomig u. s. w. sind!

Aber offenbar ist er jetzt der Ansicht, dass die Chemie nun eine Wissenschaft sei; ja er fordert sogar, dass die aus den Vorstellungen gezogenen Schlüsse logisch seien. „Auf dem Wege der Hypothese müssen, auf Grundlage des thatsächlich Erkannten, Vorstellungen über die Natur der Materie gebildet, die Consequenzen dieser Vorstellungen müssen logisch und, wenn erforderlich, unter Zuziehung der Rechnung entwickelt, und die Resultate dieser Theorien müssen mit den der Beobachtung zugänglichen Erscheinungen verglichen werden.“ (l. c. S. 27).

*) Belege hierfür liefert die „Geschichte der deutschen Medicin von Rohlf's“, I. Bd.

**) v. Kirchmann: „Die Werthlosigkeit der Jurisprudenz als Wissenschaft“, 1848.

***) „System der kritischen Philosophie“, I. Bd., S. 260.

Wir kommen damit immer mehr auf die Fragen: was ist Wissenschaft? ist die Chemie keine Wissenschaft vor Kekulé gewesen? ist sie etwa durch Kekulé eine Wissenschaft geworden? Ich will versuchen, diese Fragen zu beantworten, muss jedoch noch einen früheren Ausspruch Kekulé's citiren. Am Ende seiner Abhandlung: Constitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen (Ann. etc. Bd. 106, S. 159) sagt Kekulé: „Schliesslich glaube ich noch hervorheben zu müssen, dass ich selbst auf Betrachtungen der Art nur untergeordneten Werth lege. Da man indess in der Chemie bei dem gänzlichen Mangel exact wissenschaftlicher Principien sich einstweilen mit Wahrscheinlichkeits- und Zweckmässigkeitsvorstellungen begnügen muss, schien es geeignet, diese Betrachtungen mitzutheilen, weil sie, wie mir scheint, einen einfachen und zwar ziemlich allgemeinen Ausdruck gerade für die neuesten Entdeckungen geben.“

Die Frage nun: was ist Wissenschaft, hat, wie mich dünkt, Carl Göring (System der kritischen Philosophie) in durchaus zutreffender Weise gelöst. Von den hierher gehörigen Sätzen hebe ich nur folgende heraus, im übrigen auf das treffliche Werk verweisend:

„Das menschliche Wissen ist einem Kreise von ungeheurer Grösse vergleichbar, dessen Construction die vereinigten Kräfte Vieler erfordert; wie diese nur dann gelingen könnte, wenn alle Betheiligten sich über den Mittelpunkt geeinigt hätten, der ihren Bemühungen Ziel und Richtung giebt, so ist auch der Fortschritt des wissenschaftlichen Erkennens an die Anerkennung eines gemeinsamen, für Alle verbindlichen Ausgangspunktes gebunden. Denn die Masse und Veränderlichkeit der Objecte spottet aller Anstrengungen Einzelner, daher die Theilung der Arbeit als die unerlässliche Bedingung für das sichere Wachsthum des Wissens anzusehen ist.“ (Bd. 1, S. 4.)

„Die Continuität des wissenschaftlichen Bewusstseins ist das Kriterium der Wissenschaftlichkeit einer Disciplin.“

„Die Wissenschaft besitzt ein Mittel, welches die Sicherheit ihrer Erkenntnisse verbürgt; das ist die Methode. Dies dem

ungeschulten Verstande begreiflich zu machen, würde ein vergebliches Bemühen sein; ebenso fruchtlos ist es aber, wenn eine werdende Wissenschaft aus inneren Gründen die Richtigkeit ihrer Methode zu erweisen unternimmt. Denn das einzige Kriterium für die Richtigkeit einer Methode ist dies, dass durch sie eine Wissenschaft geschaffen worden ist. Fragt man also vom Standpunkte der fertigen Wissenschaft: Wie musste die Methode sein, damit sie Wissenschaft begründen könne, so ist die einzig mögliche Antwort die: sie musste genau so sein, wie sie war.“ (S. 13.)

„Wenn der sichere Gang der Wissenschaft einzig und allein durch die Continuität des wissenschaftlichen Bewusstseins ermöglicht wird, indem dasselbe verhütet, dass die Wissenschaft in jedem Kopfe neu ansetzt, so bildet hierzu gleichsam das negative Korrelat die Kenntniss der allgemein menschlichen, aus psychologischer Nothwendigkeit entsprungenen Irrthümer.“ (Bd. II, S. 8.)

Fassen wir dieses nun zusammen, so können wir für unsere Zwecke in folgender Weise definiren:

Die Chemie ist eine Wissenschaft, weil sie durch methodische Beobachtung und Reflexion Einsicht in diejenigen Erscheinungen gewährt, welche wir als chemische bezeichnen.

Die erlangten Einsichten werden zu einem logisch gefügten Gesamtbilde — Theorie — verknüpft, aus welchem auf dem Wege des Denkens die chemischen Erscheinungen so abgeleitet — erklärt — werden, wie wir sie methodisch erzeugen.

Die Sicherheit der Methode der Chemie ergibt sich daraus, dass wir Tag für Tag neue Einsichten auf demselben Wege gewinnen.

Die neu gewonnene Einsicht wird Bestandtheil des Gesamtbildes, indem sie demselben sich unterordnet, zugleich aber dasselbe erweitert und befruchtet.

Durch letzteres Verfahren wird einerseits die Continuität, andererseits die Entwicklung des wissenschaftlichen Bewusstseins gewahrt. Man könnte diesen Vorgang bildlich als

Assimilation bezeichnen; die Theorie, das Gesamtbild, erscheint dann als Organismus, die neu hinzutretenden Erkenntnisse bilden die Nahrung; die Assimilation ist ein kritischer, ausscheidender Act.

Ich werde nun nicht nöthig haben zu beweisen, dass die Methoden der Chemie sich nicht geändert haben; soweit auch z. B. Kolbe und Kekulé in ihren theoretischen Anschauungen von einander abweichen, darin aber stimmen sie überein, dass sie bei Lösung eines chemischen Problems denselben Weg, den der Analyse und Synthese, einschlagen. Die Chemie ist also eine Wissenschaft, weil sie eine allen Richtungen gemeinsame Methode besitzt.

Eine Gemeinschaft besitzen ferner die Chemiker darin, dass sie die Atomtheorie Dalton's und die Molekulartheorie der Gegenwart ihren wesentlichsten Principien nach anerkennen. Bezüglich der Angriffe, welche von Dumas, Gerhardt, Wurtz u. A. gegen die elektrochemische Theorie gerichtet wurden, haben wir gesehen*), dass sie sich auf Unkenntniss, schiefe Auffassung, Halbheit stützen, und dass sie in ihren Consequenzen zu Ungereimtheiten führen. Es ist deshalb auch hier die Hoffnung nicht allzu sanguinisch, dass jene Theorie in nicht zu ferner Zeit die ihr gebührende Anerkennung wiederum finden werde. Die Chemie ist also auch in diesem Sinne eine Wissenschaft, dass sie allgemein anerkannte Theorien besitzt.

Insofern nun die Anschauungen Dumas', Gerhardt's u. s. w. zur Aufstellung von Systemen führten, in welchen die Continuität des wissenschaftlichen Bewusstseins aufgehoben wurde, insofern ist auch diese Chemie — aber nur diese — keine Wissenschaft.

Kekulé hatte nun vollständig Recht, wenn er seiner Richtung den Charakter der Wissenschaftlichkeit absprach; er hat aber Unrecht, wenn er dies auf die Gesamtheit der Wissenschaft bezog; er hat ferner Unrecht, wenn er heute eben-

*) Vergl. „Die Entwicklung der modernen Chemie“ Heft II, S. 53—71.

derselben Richtung den wissenschaftlichen Charakter wieder zuspricht.

Wir haben aber noch eine Frage zu erörtern. Wie kommt es, dass Kekulé über ein und denselben Punkt zwei diametral sich widersprechende Ansichten äussern konnte? Die Lösung ist meines Erachtens folgende:

Kekulé steht jetzt im fünfzigsten Lebensjahre; er gehört nun zu den „durch die reifere Erfahrung des Alters Gemässigten“ *); er wird gefunden haben, dass die Pietätlosigkeit, welche er gegen den grössten Meister der Wissenschaft, gegen Berzelius, übte, anfängt, sich an ihm selbst zu rächen; er wird weiter gefunden haben, dass auf die Vertreter einer Wissenschaft nicht das bekannte, derbe Wort Göthe's Anwendung finden darf.

*) Die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen etc. S. 29.

V.

Die Theorie der gemischten und multiplen Typen.

(Fortsetzung.)

In dem letzten Capitel sind wir auf eine Reihe erkenntnisstheoretischer Fragen gestossen, deren Erörterung wir nicht aus dem Wege gehen konnten. Ich nehme nun hier die Darstellung des Kekulé'schen Systems wieder auf.

„Zusammengesetzte Atomgruppen, welche häufig eine den Elementen ähnliche Rolle spielen oder, wie man sich ausdrückte, als zusammengesetzte Radicale erscheinen und, so lange man von ihrem Zusammengesetztsein absieht, mit Elementen verglichen werden können — zeigen in Basicität genau dieselben Beziehungen wie die Elemente oder einfachen Radicale.“ Sie sind ein-, zwei-, dreiatomig. §. 197.

Die complicirt zusammengesetzten Verbindungen liessen sich nur auf dieselben Typen beziehen, wenn man annehme, dass ein zusammengesetztes Radical die ihm äquivalente Menge von Atomen in den einfachsten Verbindungen ersetze. §. 198. Hieraus entwickelt Kekulé die Theorie der mehratomigen Radicale (multiple Typen), welche er in folgender Weise formulirt:

„Durch Eintritt mehrbasischer Radicale, mögen diese nun einfach (Elemente) oder zusammengesetzt sein, wird eine grössere Anzahl vorher getrennter Moleküle zu einem jetzt untheilbaren Molekül vereinigt.“ (§. 200.)

Folgende Beispiele werden genügen, diese Idee zu ver-
sinnlichen:

A. Einfache Typen.

| Typus | Salpetersäure | Kalihydrat |
|--|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{H} \{ \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \{ \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{K} \{ \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ |

B. Multiple Typen.

| Typus | Schwefelsäure | Kalkhydrat |
|--|--|--|
| $\begin{array}{c} \text{H} \{ \\ \text{H} \} \text{O} \\ \{ \text{H} \} \text{O} \\ \text{H} \{ \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \{ \\ \text{SO}_2 \{ \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \{ \\ \text{Ca} \{ \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ |

Dass in diesen Typen, wenn sie nicht weiter interpretiert werden — und dies thut Kekulé nicht, weil nach seiner Meinung die Gruppeneigenschaften zunächst zu Tage treten müssen — jede Andeutung der individuellen Wirkungsweise verloren geht, habe ich bereits bei Gerhardt hervorgehoben. Hier bemerke ich nur noch, dass die typischen Wasserstoffatome der Säuren elektropositiv, die der Basen elektronegativer sind, sich also gerade entgegengesetzt verhalten.

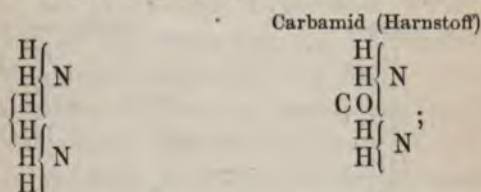
Die wichtigsten, durchgreifendsten Unterschiede werden hier ganz übersehen; ein Kopf, der nur durch diese Theorie geschult, besser verschult ist, versinkt in leeren Formelkram; denn, nur gewöhnt mit Zeichen zu arbeiten, die mechanisch sich dem Gehirne eingedrückt haben, geht ihm die Fähigkeit einer begrifflichen Auffassung nach und nach ganz verloren.

Die Theorie der gemischten oder intermediären Typen formuliert Kekulé in folgender Weise: „Es ist nun einleuchtend“ — eine Argumentation die selbst typisch ist, indem sie gestattet das Unvereinbarste zu vereinen: denn, was fragt die leichtgläubige Jugend nach weiteren Beweisen, wenn Kekulé sagt: es ist einleuchtend — „dass mehratomige Radicale ebenso gut, wie sie die Vereinigung von zwei gleichartigen und

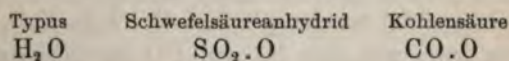
demselben Typus zugehörigen Molekülen veranlassen, so auch zwei Moleküle zusammenhalten können, welche verschiedenen Typen angehören.“ (§. 200.)

Ein einatomiges Radical könne nie eine Vereinigung mehrerer Moleküle veranlassen.

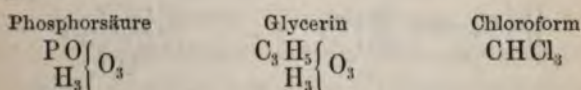
Ein zweiatomiges Radical kann, indem es an die Stelle von zwei einatomigen trete, eine Vereinigung von zwei Molekülen veranlassen, die entweder gleich oder verschiedenartig sind:



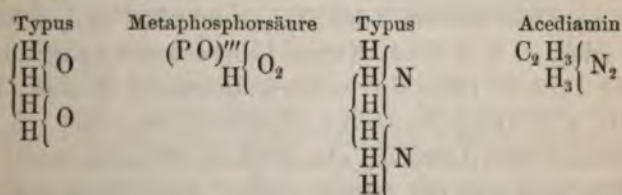
es könne aber auch zwei Atome H in einem Molekül ersetzen:



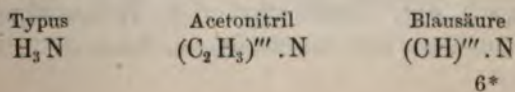
Ein dreiatomiges Radical könne drei Moleküle der Typen vereinigen:



es könne ferner drei Atome H ersetzen, welche zwei Molekülen angehören:

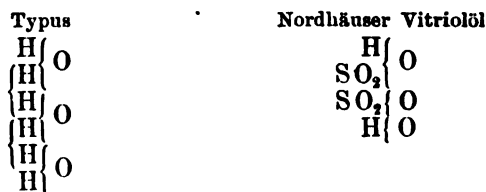


„Ein dreiatomiges Radical kann endlich, natürlich nur beim Typus NH_3 , drei Atome H ersetzen, die einem Molekül angehören, z. B.:

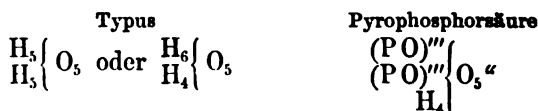


„Die Anzahl der möglichen Verbindungen wird nun dadurch noch vermehrt, dass mehratomige Radicale, wenn sie mehrmals in die Typen eintreten, eine grössere Anzahl von Molekülen zu vereinigen im Stande sind.

„So können z. B. das Nordhäuser Vitriolöl und das ihm entsprechende, von Jaquelin dargestellte Kalisalz betrachtet werden als drei Moleküle H_2O , die durch Eintritt von zwei Atomen des Radicals Sulfuryl = SO_2 zusammengehalten sind:



„Ebenso kann nach Odling's Vorschlag die Pyrophosphorsäure betrachtet werden als fünf Moleküle H_2O , die durch Eintritt von zwei mal dem Radical PO (Radical der gewöhnlichen Phosphorsäure) vereinigt sind:



(§. 204.)

Die Nordhäuser Schwefelsäure aber auf einen Typus zu beziehen, widerstreitet den einfachsten chemischen Vorstellungen, sie ist ein Gemisch von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure (siehe z. B. Kolbe, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie 1877, S. 188; Berzelius, Lehrbuch, V. Aufl., Bd. I. S. 464; v. Gorup-Besanez, Lehrbuch etc. 1871, S. 172; Roscoe, Kurzes Lehrbuch etc. 1873, S. 107 u. s. w.

Nun kann man mir entgegenhalten: Autoritäten sind keine Beweise; es ist das ein Satz, den ich stets respectiren werde. Ich werde aber später zeigen, dass dieser Typus auch dem typischen System Kekulé's widerspricht.

Bezüglich der Classification der Verbindungen huldigt Kekulé durchaus den Anschauungen Laurent's und Ger-

hardt's; ich habe dieselben bereits kritisirt*); es kann sich also hier nur darum handeln, seinen Standpunkt durch einige Citate zu kennzeichnen.

„Der erste Versuch einer allgemein durchgeführten, alle organischen Verbindungen umfassenden Systematik wurde von Laurent 1836, gelegentlich der Entwicklung der Kerntheorie mitgetheilt. Des damaligen Standes der Kenntnisse wegen musste ein solcher Versuch natürlich auf zahlreiche Schwierigkeiten stossen, zu zahlreichen Hypothesen seine Zuflucht nehmen und war so von vornherein des lebhaftesten Widerspruches sicher. Nichtsdestoweniger war Laurent's Classification von besonderem Einfluss, sie wurde der Vorläufer und die Grundlage der meisten späteren Systeme.“ (§. 141.)

„Gerhardt, welchem die Systematik der organischen Verbindungen ihre jetzige Gestalt zum grössten Theil verdankt, machte zuerst 1843 und dann in seinem *Précis de Chimie organique* die Reihen, von welchen er eine grosse Anzahl zusammenstellte, und für welche er zuerst den Namen homolog gebrauchte, zu einer der Hauptgrundlagen der Systematik. Neben der am Schlusse des erwähnten Werkes gegebenen Classification nach chemischen Functionen und nach homologen Reihen, benutzte Gerhardt damals noch eine andere Classification, die er *échelle de combustion***) nennt, weil sie, von den kohlenstoffreichsten Verbindungen ausgehend, die anderen in solcher Weise anreihete, wie sie durch Verbrennung aus diesen entstanden gedacht werden könnten. Eine Systematik, welche

*) Heft II, S. 2 — 26, S. 80 — 99.

**) In dieser „Verbrennungsleiter“ spielt die Lebenskraft eine ganz besondere Rolle; sie wird dort mit Attributen bedacht, die dem Gehirn eines mittelalterlichen Scholastikers entsprungen zu sein scheinen; ihr direct entgegengesetzt werden die chemischen Kräfte, welche fortwährend das zu vernichten streben, was die Lebenskraft erbaut hat. Die Athmung wird als ein chemischer Vorgang definirt, welchem der grösste Antheil bei den der Lebensökonomie zugefügten Störungen zuzuschreiben sei. Der Gipfelpunkt des Lebens wäre demnach bei Gerhardt dann erreicht, wenn der Mensch aufhörte zu athmen! Solch' gehäuften Widersinn durfte ein Mann aussprechen, der noch heute am Himmel der modernen Chemiker als Stern ersten Ranges glänzt. Vergl. Heft II, S. 102 — 105.

mit der von Laurent früher gegebenen grosse Aehnlichkeit hat. Obgleich durch den raschen Fortschritt der Wissenschaft — eine besonders wirksame und deshalb sehr beliebte Phrase — „nie allgemein angenommen, hatte das ersterwähnte der beiden Systeme von Gerhardt auf die Entwicklung ungemeinen Einfluss. Einzelne der nach chemischen Functionen zusammengestellten Gruppen und namentlich die homologen Reihen wurden in alle späteren Systeme aufgenommen.“ (§. 143.)

„Während so die genannten Chemiker in das Chaos der stets zahlreicher werdenden organischen Verbindungen nach wissenschaftlichen Principien *) systematische Ordnung zu bringen bemüht waren, begnügte sich eine nicht unbedeutende Zahl anderer immer noch mit Wiederholung der von früheren Jahrzehnten ererbten Classification nach sogenannten natürlichen Familien. Nach den verschiedenartigsten Principien stellte man die organischen Substanzen theils nach Vorkommen, theils nach Farbe, Consistenz oder anderen der alleräusserlichsten physikalischen Eigenschaften in buntem Gewirre zusammen.“

Kekulé findet es nicht nothwendig, auch nur ein einziges Beispiel anzuführen. Indess nehmen wir einstweilen an, es verhielte sich wirklich so; und fahren wir fort:

„Die gelegentliche Aufnahme einzelner Gesichtspunkte aus den Systemen von Laurent und Gerhardt gab diesen Classificationen zwar äusserlich einen etwas wissenschaftlichen Anstrich *), vermehrte aber gleichzeitig die leitenden Principien.“ (§. 144.)

In §. 149 verkündet uns derselbe Verfasser:

„Der grösste Fortschritt der Typentheorie und der theoretischen Ansichten überhaupt ist die Aufnahme der Radicale in die Typen. Diese Verschmelzung beider Theorien wurde wesentlich vorbereitet und vermittelt durch die Betrachtungen, welche Gerhardt 1839 schon mittheilte, und die er: *loi* oder *théorie des résidus* benannte.“

*) Bezüglich dieser Behauptung vergl. oben S. 74 und 77.

Das heisst also doch: Die Radicaltheoretiker verleihen ihrer Classification einen wissenschaftlichen Anstrich, indem sie den Systemen der Typiker einige Gesichtspunkte entnehmen, und diese machen wiederum den grössten Fortschritt, indem sie Radicale in ihr System aufnehmen?

Das ist fürwahr eine starke Leistung! Mit dem kritischen Denkvermögen des „Volkes von Denkern“ muss es darmalen auf die Neige gehen, dass es solche Kost so lange und so geduldig hinnimmt!

Kekulé wird uns nun aber entgegenhalten: Gerhardt hat die Theorie der Radicale in die der Reste verwandelt und hierin liegt ein wesentlicher Fortschritt. Schön! sehen wir uns diese Reste näher an.

Kekulé geht, wie Gerhardt, von der Ansicht aus, dass die rationellen Formeln nur eine Reihe von Reactionen ausdrücken; „sie sind“ sagt er, „gewissermaassen zusammengezogene Ausdrücke für die als Gleichung geschriebenen Reactionen“

„Die meisten chemischen Zersetzungen sind wechselseitige Zersetzungen und können aufgefasst werden als doppelter Austausch, so also, dass die eine Verbindung einen Theil ihrer Elemente austauscht, gegen Elemente der anderen. Radicale oder Reste werden die Elemente genannt, welche durch solchen doppelten Austausch in andere Verbindungen übertragen werden können. Die Radicale sind also nicht isolirbare oder isolirte Körper, sie bezeichnen vielmehr nur die Beziehungen, welche zwischen den sich vertretenden Elementen stattfinden.“ (§. 154.)

An einer anderen Stelle sagt Kekulé: . . . „Die Reste von Gerhardt sind in vielen Fällen dieselben Atomgruppen, wie die Radicale der Radicaltheorie, aber aller Hypothese entkleidet; so dass die Theorie der Reste die Beziehungen der Substanzen untereinander mit derselben Klarheit darzustellen vermochte, wie die Radicaltheorie, ohne dabei die Annahme einer endlosen Anzahl enger geschlossener und in den Verbindungen präexistirender Radicale nöthig zu machen.“ (§. 149.)

88 Die „Reste“ nach Kekulé und Gerhardt.

Was nun diese Auffassung der rationellen Formeln anbetrifft, so habe ich dieselbe schon widerlegt (s. Heft II, S. 120 — 135.) Es bleibt hier noch nachzuweisen, in welchem Zusammenhange die Vorstellung der Reste mit der von rationellen Formeln steht.

Wodurch unterscheiden sich nun aber die Radicale von den Resten? Der Begriff Radical hat einen wirklichen, objectiven, genau umschriebenen Inhalt: wer Radicale anerkennt, macht sich verbindlich, diesen Inhalt anzuerkennen; die Reste aber haben diesen Inhalt nicht; Kekulé nennt dies euphemistisch: frei von Hypothesen. Seine Reste sind Gebilde seiner Phantasie, die, weil leer und inhaltslos, zu allen möglichen Functionen herangezogen werden können. Die Reste sind alles und nichts! Man schneide — natürlich in Gedanken — das kleinste, winzigste Stückchen von einer Verbindung ab, so hat man zwei Reste, oder man unterscheide in einer Verbindung grosse und kleine Complexe, so ist jeder dieser Complexe ein Rest, der — in der Vorstellung wenigstens — gleich ist jedem anderen Rest. Obwohl stofflicher Natur, sind die Reste doch die windigsten, charakterlosesten Wesen: sie spotten jeder festen Berührung, zerstäuben bei jedem Griff in neue Reste; sind aber trotz ihrer, so zu sagen, spukhaften Beschaffenheit nicht dem Geiste verwandt; nein! sie sind vielmehr das Phlegma der Radicaltheorie, deren Geist man hat verdunsten lassen.

Heute glaubt an diese Theorie der Reste*) kein einziger moderner Chemiker von Namen — wir wollen nicht sagen von Bedeutung — mehr; Kekulé selbst hat sie verlassen; die Radicaltheorie existirt noch immer.

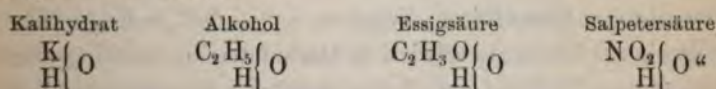
*) Ich habe damit meine Ansicht, welche ich früher von der Idee der Reste hatte (s. Heft II, S. 134), wesentlich geändert. Ich hatte damals noch nicht die Bedeutung der Radicale, welche nach Kolbe der Veränderung erliegen, gehörig erfasst. Nun habe ich aber die Ueberzeugung gewonnen, dass die der Veränderung, der Substitution unterworfenen Radicale im Sinne Kolbe's etwas ganz anderes sind, als die Reste Gerhardt's; jene drücken eine Vorstellung aus, die sich auf bestimmte, unleugbare Thatsachen stützt; diese aber sind lediglich Gebilde der Phantasie, die man auf dem Papiere construirt.

Die Eigenschaften einer chemischen Verbindung glaubt nun Kekulé wesentlich durch die Basicität der constituirenden Atome bedingt. Er sagt:

„Die Eigenschaften der chemischen Verbindungen sind der Natur der Sache nach zunächst bedingt durch die Natur der sie zusammensetzenden Atome. Man wird also einerseits die Gruppeneigenschaften der Elemente, andererseits aber auch ihre individuellen Eigenschaften in den Verbindungen wiederfinden.“

„Die Gruppeneigenschaften der Elemente (also wesentlich ihre Basicität) veranlassen die typischen Eigenschaften der Verbindungen, d. h. die Eigenschaften, welche allen Verbindungen desselben Typus gemein sind.“ (§. 206.)

„So ist es z. B. eine typische Eigenschaft aller der Körper, die dem einfachen Wassertyp zugehören, dass sie zwei Atome eines einatomigen Elements oder Radicals enthalten, die bei Metamorphosen gegen andere ausgewechselt werden können. Ist von den beiden Wasserstoffatomen des Wassers, das eine schon durch ein Radical (gleichgültig ob einfach oder zusammengesetzt) vertreten, so entstehen Substanzen, welche die eine Eigenschaft gemeinsam haben, dass sie ein Atom Wasserstoff enthalten, welches mit Leichtigkeit gegen Radicale ausgetauscht wird, z. B.:



(§. 207).

Hat man überhaupt in der typischen Schule je bedacht, welche Fülle von Widersinn in diesen wenigen Sätzen zusammengedrängt ist? Der Gegenstand ist wichtig genug, unsere Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen; ich will versuchen, den Widersinn dieser Behauptungen in einer Jedem klaren Weise herauszuschälen.

Der Grundfehler, welcher hier gemacht worden ist, leitet sich aus der Laurent'schen Classificirungsmanie ab. Bei Darlegung dieser habe ich gezeigt (Heft II, S. 8 — 26), dass Laurent

90 Die Widersprüche in der Eintheilung

die Grundsätze der beschreibenden Naturwissenschaften auf die Chemie zu übertragen sucht. Da aber die Chemie eine Wissenschaft ist, deren Schwerpunkt nur zum geringeren Theil in der sinnlichen Anschauung, in dem Erfassen von Formunterschieden und Formgemeinsamkeiten liegt, zum grösseren Theil aber in der Erkenntniss chemischer Kräfte und deren Beziehungen unter einander, auf dem Begreifen dessen beruht, was nicht unmittelbar mit der sinnlichen Erscheinung gegeben ist, was nicht mit den Fingern herausgetastet oder mit der Zunge geschmeckt, sondern nur durch begriffliches Denken erfasst werden kann, so musste auch diese Classification nothwendig falsch oder doch mindestens sehr einseitig sein. Dazu kommt aber noch, dass, wie ich gezeigt habe, Laurent die systematischen Grundsätze der beschreibenden Naturwissenschaften nicht einmal auf die Chemie zu übertragen verstand.

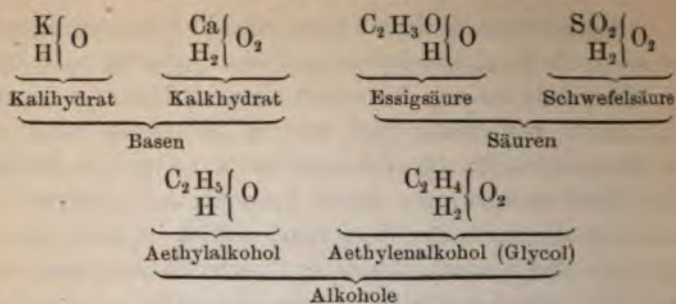
Kekulé bringt nun dieselben Fehler in neuer Auflage wieder; er verwirft ohne jede Prüfung Berzelius' Eintheilung; kommt aber, durchaus unbekannt mit den Principien einer rationellen Classification, zu einer Eintheilung, welche allen systematischen Grundsätzen widerspricht; stellen wir uns einen Augenblick auf den Standpunkt eines systematisirenden Zoologen. Was Kekulé als Merkmal der Gruppe bezeichnet, nennen wir hier Merkmale der Classe, unterscheiden also die Merkmale der Säugethiere, Vögel u. s. w.; die „individuellen“ Merkmale der Elemente würden zu Merkmalen der Gattung. Nun haben aber z. B. Wolf und Hase, trotz der ausserordentlichen Verschiedenheit ihrer Form, ihrer Nahrung, ihrer Lebensweise, doch alle die Merkmale gemein, welche in dem Begriff Säugethier enthalten sind; und so sehr sie sonst verschieden sind: ein Hase gleicht immer viel mehr einem Wolf als einem Vogel; die Gattungsverschiedenheit ist in dem Classenbegriff aufgehoben.

Die Elemente der Gruppe der einatomigen Radicale: Kalium, Chlor, Wasserstoff u. s. w., die der zweiatomigen: Calcium und Schwefel haben aber nichts mit einander gemein, als eben ihre „Basicität“, in allem Uebrigen ist das Kalium dem Calcium verwandt; denn beide bilden auf vollkommen analoge Weise Basen,

das Chlor aber steht wiederum dem Schwefel und dem Sauerstoff weit näher, als jenes dem Kalium und dieser dem Calcium: Chlor und Schwefel bilden mit Sauerstoff Säuren, Chlor und Schwefel bilden auch mit Wasserstoff Säuren (Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff), der Schwefel bildet weiter mit Metallen solche Verbindungen, die ihren Sauerstoffverbindungen vollkommen analog sind; der Wasserstoff endlich ist weder basisch noch sauer oder weder elektropositiv noch elektronegativ; seine Natur wird lediglich durch die Natur des mit ihm verbundenen einfachen oder zusammengesetzten Radicals bestimmt: er ist elektropositiv in den Säuren, elektronegativ in den Basen*).

Die modernen Chemiker gelangen so durch ihre Classification der Elemente und Radicale (Reste) zu einem Nonsens, der für eine demonstrative Disciplin einzig in seiner Art dasteht. Das Oberste, Allgemeinste, was nach ihnen von einem Element oder Radical ausgesagt werden kann, ist die Angabe der Werthigkeit oder, wie Kekulé weniger präcis sagt, der Basicität; damit wird der Typus begriffsmässig bestimmt. Die chemische Natur des Elements oder Radicals kommt erst in zweiter Linie zur Geltung, sie bildet den Inhalt des Begriffs der Gattung oder, wenn man will, der Familie. So gehören zum Typus der einatomigen Elemente und Radicale das Kalium, das Chlor, der Wasserstoff, das Acetyl, C_2H_3O , das Aethyl, C_2H_5 ; zu dem Typus der zweiatomigen Elemente gehören das Calcium, der Sauerstoff, das Sulfuryl, SO_2 , das Aethylen, C_2H_4 . Die Hydroxylverbindungen des Kaliums und Calciums sind aber starke Basen, die Hydroxylverbindungen des Acetyls und des Sulfuryls kräftige Säuren, die Hydroxylverbindungen des Aethyls und des Aethylens Alkohole, deren Zusammensetzung typisch also ausgedrückt wird:

*) Wenn Kekulé — wie zu vermuthen ist — das gar nicht versteht, so möge er studiren, was Berzelius schon vor 50 Jahren bezüglich der Rolle des Wassers in den Säuren und in den Hydraten der Basen erkannt hat. Ferner Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 99 und die Abhandlung: Die Lehre von der chemischen Valenz etc., J. pr. Chem., Bd. 20, S. 231 — 234.



Aus dieser Eintheilung ergibt sich nun folgender Widerspruch: die Elemente und Radicale werden Typen zugetheilt, vermittelt eines Merkmales, welches von so wenig einschneidender Bedeutung ist, dass die verschiedenen Typen zugewiesenen Elemente oder „Reste“ durch die den Familienbegriff ausmachenden Merkmale noch verbunden bleiben.

Solche Ungereimtheiten können nur bei einem Systeme eintreten, welches künstlicher Art ist. Bekanntlich unterscheidet der descriptive Naturforscher künstliche und natürliche Systeme; künstlich nennt er ein System, wenn die den Eintheilungsgrund bildenden Merkmale willkürlich herausgegriffen werden. Diese Merkmale haben aber den Vorzug, von so auffällender Art zu sein, dass sie von Kinderhänden er- und vom Kinderstande also begriffen werden können. Natürlich nennt der Naturforscher ein System, wenn die classificirenden Merkmale dem Gesamtcharakter der Naturkörper entlehnt sind. Zum Begreifen solcher Systeme reicht der Kinderverstand nicht mehr hin; sie sind deshalb auch weniger populär.

Das vortrefflichste aller künstlichen Systeme ist nun das, welches Linné vor fast 11½ Jahrhunderten — 1735 — für die Pflanzen aufgestellt hat. In der That führt auch das Linné'sche Sexualsystem, consequent durchgeführt, zu eben solchen Absurditäten. Von den sehr zahlreichen Beispielen, welche man zum Belege beibringen könnte, wähle ich nur eines, aber ein recht markantes. Das mittlere Sternkraut (*Stellaria media*), ein recht gemeines Kräutlein, tritt fast immer mit fünf Staubgefäßen auf; es ist also der 5. Classe des Linné's-

chen Systems einzuverleiben. Seine nicht minder gemeine, nächste Verwandte, das grossblumige Sternkraut (*Stellaria Holostea*) besitzt aber stets zehn Staubgefässe und gehört demnach der 10. Classe an. Auf diese Weise werden zwei Pflanzen, deren nahe Verwandtschaft schon dem ungeübten Auge ersichtlich ist, weit von einander getrennt.

Nun kommen aber noch Umstände hinzu, welche das Verfahren der modernen Chemiker in ein weit ungünstigeres Licht setzen. Linné war ein Descriptor und wollte nichts anderes sein, die physiologische (demonstrative) Botanik war noch nicht entstanden, ja Linné hatte erst die Grundzüge der beschreibenden zu entwerfen; mit voller Klarheit schuf er ein künstliches System, doch sah er die Mängel eines solchen ein, er erkannte, dass sein Weg nicht der naturgemässe sei, er konnte ihn aber wegen der zu seiner Zeit noch sehr beschränkten Kenntniss der Pflanzenarten nicht durchgehends verlassen. Er erkannte ferner sehr wohl die Verwandtschaft gewisser Pflanzengattungen, und seine Bemühungen richteten sich weiter dahin, die Bildung natürlicher Familien und die Anordnung solcher Familien nach ihrer Verwandtschaft zu versuchen, und er gelangte so schliesslich selbst zu einem, allerdings sehr unvollkommenen natürlichen System, welches 58 Familien umfasste.

Die Chemie ist aber eine demonstrative Wissenschaft; eine solche geht von der Erscheinung aus und sucht zu dem zu gelangen, was ihr zu Grunde liegt, was ihre Ursache ist; sie erfasst die Vielgestaltigkeit der Formen unter der Einheit der Ursachen, drängt also gemäss ihres ureigenen Charakters zu einer natürlichen Anordnung. Eine solche war ihr bereits verliehen durch Lavoisier, Dalton, Berzelius und Liebig; den Epigonen fiel nur die Aufgabe zu, das gelegte Fundament zu festigen und zu vergrössern. Aber weit entfernt dies zu thun, unternahmen es vielmehr die modernen Chemiker, hier also Kekulé, dieses Fundament zu zerstören. Der Leser erinnert sich, dass ich das gleiche Verfahren früher bei Laurent und Gerhardt aufgewiesen habe. (Heft II, S. 12 — 26, 32 und S. 86 — 90.)

94 Die Verurtheilung der Kekulé'schen

Wie kommt die moderne Chemie aus diesem Zustande heraus? Allein dadurch, dass sie sich aufgibt, dass sie sich wiederum der classischen Richtung zuwendet und sucht, das in wahre Erkenntniss zu verwandeln, was der Altmeister Berzelius anticipirend, ideell in seiner elektrochemischen Spannungsreihe niedergelegt hat.

Was nun weiter Kekulé lehrt, ist eine Verurtheilung seines eigenen Standpunktes; er sagt:

„Bei solcher Gemeinsamkeit der typischen Eigenschaften zeigen aber die demselben Typus zugehörigen Substanzen doch wesentliche Verschiedenheiten, die durch die individuelle Natur der in ihnen enthaltenen Elemente veranlasst sind.“ (§. 209.)

„Dass die individuellen Eigenschaften der Elemente sich in den Verbindungen wiederfinden, zeigt sich am deutlichsten, wenn man diejenigen, demselben Typus zugehörigen Verbindungen vergleicht, in welchen die einzelnen Elemente in ihren individuellen Eigenschaften grosse Verschiedenheit zeigen. Aus dem indifferenten Wasserstoff (H_2) wird z. B. durch Eintritt von 1 Atom Chlor an die Stelle von 1 Atom H die Salzsäure. Ebenso entsteht aus dem Wasser, wenn an die Stelle von 1 Atom H 1 Atom Cl tritt, die unterchlorige Säure. Umgekehrt zeigt das demselben Typus zugehörige Kalihydrat die Eigenschaften einer Base, d. h. es tauscht den noch vertretbaren Wasserstoff mit besonderer Vorliebe gegen chlorähnliche*) (saure) Elemente oder Radicale aus. Die Atomgruppe, NO_2 , steht in ihren Eigenschaften dem Chlor nahe, sie ändert durch Eintritt an die Stelle von H die Natur der Verbindungen in ähnlicher Weise um wie dieses.“ (§. 210.)

„Dieser Einfluss der individuellen Eigenschaften der Elemente (oder Radicale) auf die Eigenschaften der Verbindung zeigt sich auch dann noch, wenn, wie dies bei den sogenannten Substitutionsproducten der Fall ist, die Vertretung innerhalb

*) Der Ausdruck chlorähnlich (sauer) zeugt nahezu von Blasirtheit; es scheint, dass man am liebsten von der verschiedenen Wirkungsweise der Elemente und der Radicale ganz schwiege, wenn es nur möglich wäre.

des bei vielen Zersetzungen unverändert bleibenden Restes, also innerhalb des Radicals, stattfindet. Dabei ist indess der Einfluss weit weniger hervortretend, weil, der Anzahl und der Stellung der Atome wegen, die Veränderung der einzelnen Atome eine verhältnissmässig untergeordnete Rolle spielt.“ (§. 211.)

Sehen wir also ab von dem Grundfehler, so wird uns hieraus ersichtlich, dass Kekulé vollständig befähigt gewesen wäre, das Nüchtige der Laurent'schen Classification einzusehen, wenn er das soeben Geäusserte logisch fort- und durchgedacht hätte.

Wie nahe Kekulé der Wahrheit kam, das zeigen insbesondere noch folgende Aussprüche:

„Andererseits kann bei sehr starker Verschiedenheit der Elemente oder Radicale die Verschiedenheit von Verbindungen, die demselben Typus angehören, so gross werden, dass die Verbindungen kaum mehr die für den Typus charakteristischen Reactionen zeigen, dass sie gewissermaassen ihren Typus verleugnen“ — „welch' schlechte Gesinnung trifft man doch schon bei den einfachsten Verbindungen an! — „und dass nur mit Mühe eine Analogie des Verhaltens aufgefunden werden kann. Am deutlichsten vielleicht tritt solche Verschiedenheit hervor bei dem Ammoniak und dem Phosphorchlorür, welche, obgleich sie demselben Typus zugehören, in ihren Eigenschaften so stark von einander abweichen, dass sie ausser den Verbindungsverhältnissen kaum etwas gemeinsam haben und dass sie kaum eine gemeinschaftliche Reaction zeigen.“

Aber der Typus ist es, der verhindert, dass aus dieser ganz richtigen Erwägung der entsprechende Schluss gezogen werde:

„Indessen“ — fährt Kekulé fort — „geben doch beide, was oben als charakteristisch für den Typus angegeben wurde*),

*) Hier geräth Kekulé wieder mit sich in Widerspruch, denn im strengen Sinne der Typenlehre kann der Typus eine Veränderung nur durch Substitution erleiden.

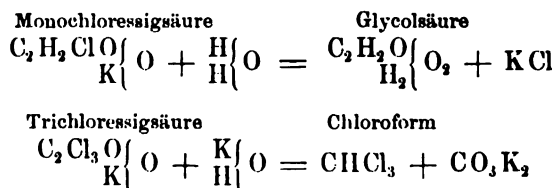
direct Verbindungen mit einem Körper des Wasserstofftyps; das NH_3 besonders leicht mit HCl , das PCl_3 besonders leicht mit Cl_2 ; das Phosphorsuperchlorid und der Salmiak sind offenbar, obgleich in den Eigenschaften kaum ähnlich, correspondirende Verbindungen.

Ammoniak NH_3 Salmiak NH_4Cl
Phosphorchlorür . PCl_3 Phosphorsuperchlorid . PCl_4Cl^6

(§. 218.)

In dem nächsten Paragraphen wird der erste Theil des Vorhergehenden noch stärker accentuirt:

„Bisweilen hat die Verschiedenheit in der Natur der Bestandtheile einen so grossen Einfluss, dass demselben Typus zugehörnde und völlig correspondirende Substanzen ganz verschiedene und sogar entgegengesetzte Reactionen zeigen. Ein solches Verhältniss findet z. B. zwischen der Monochloressigsäure und der Trichloressigsäure statt, obgleich beide, als Substitutionsproducte der Essigsäure für analog zusammengesetzt gehalten werden müssen und in vielen Reactionen auch ein analoges Verhalten zeigen. Das monochloressigsäure Kali zerfällt nämlich mit Kalihydrat (oder mit Wasser) zu Glycolsäure und Chlorkalium, das trichloressigsäure Kali dagegen liefert kohlenaures Kali und Chloroform:



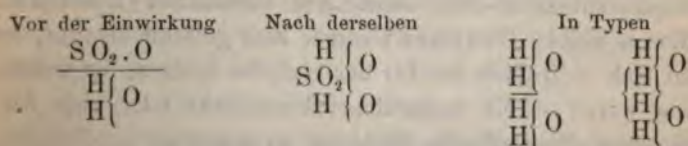
Damit stösst Kekulé selbst die Substitutionstheorie um, deren „Gesetze“, zum grossen Theil wenigstens, durch das Studium der Chlor-Derivate der Essigsäure „entdeckt“ wurden; er kommt in Ansichten hinein, welche Berzelius und Kolbe angehören und die mit den seinigen gar nichts gemein haben. Uebrigens ist es ganz unrichtig, die Glycolsäure auf den verdoppelten Wassertypus zu beziehen; sie ist, wie Kolbe schon

im Jahre 1859 (Annal. d. Chem. Bd. 109, S. 257) gezeigt hatte, Oxyessigsäure, d. h. Essigsäure, deren Methylradical ein Atom H durch Hydroxyl — seiner Schreibweise gemäss ($O=8$) nannte Kolbe letzteres damals noch Wasserstoffhyperoxyd — ersetzt enthält. Die typische Formel der Glycolsäure hätte demnach Kekulé durch $\begin{array}{c} C_2H_2(OH)O \\ H \end{array} O$ wiedergeben müssen.

Die chemischen Reactionen fasst Kekulé unter folgenden Gesichtspunkten zusammen:

1. Directe Addition; mehrere Moleküle vereinigen sich zu einem; diese Art der Bildung einer chemischen Verbindung sei verhältnissmässig selten; so addire sich z. B. 1 Mol. Ammoniak direct zu 1 Mol. Salzsäure und bilde 1 Mol. Salmiak; ebenso addire sich 1 Mol. Phosphorchlorür direct zu 1 Mol. Chlor und erzeuge 1 Mol. Phosphorsuperchlorid; in derselben Weise addire sich 1 Mol. Triäthylamin direct zu 1 Mol. Jodäthyl und gebe Tetraäthylammoniumjodid. Nahezu alle dem Typus NH_3 zugehörenden Körper gäben mit irgend einem Körper, der dem Typus H_2 zugehöre, solche directe Additionen, welche deshalb für die am meisten charakteristische Reaction dieses Typus angesehen werden könnten. In ähnlicher Weise addire sich Kohlenoxyd und schweflige Säure direct zu Chlor. (§. 223.)

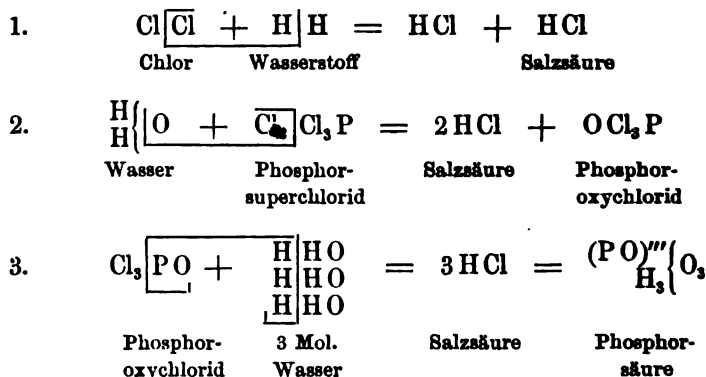
2. Addition mit Umlagerung; hierbei werde, wie bei directer Addition, die Anzahl der Moleküle vermindert; so entstehe bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Wasser Schwefelsäurehydrat.



Die Metamorphose könne so aufgefasst werden, als habe das zweiatomige Radical SO_2 seine Lage in der Weise geändert, dass es, während es vorher zwei Atome Wasserstoff ersetzte,

die einem Molekül Wasser angehörten, jetzt an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff getreten sei, welche zwei verschiedenen Wassermolekülen angehörten. (§. 226.)

3. Wechselseitige Zersetzung oder doppelter Austausch; diese Art der chemischen „Metamorphose“ sei weit häufiger als die vorhin genannten; hier tausche das eine Molekül einen Theil seiner Bestandtheile gegen einen Theil der Bestandtheile eines anderen Moleküls aus; der Austausch erfolge im Verhältniss äquivalenter Mengen.



Diese Auffassung der chemischen Metamorphose durch doppelten Austausch gebe eine verhältnissmässig klare Vorstellung von dem Vorgange, sie sei auf bei weitem die Mehrzahl der genauer erforschten Fälle anwendbar, lasse sich aber auf die vorhin erwähnten Metamorphosen und auf einige andere nicht oder nur höchst gezwungen anwenden.

Vergleicht man diese Deutungen chemischer Reactionen mit denen, welche Gerhardt seiner Zeit geltend machte, so scheint sich — freilich nur für das typische System, für welche sie neu waren — ein wesentlicher Fortschritt oder eine Annäherung an die classische Richtung zu ergeben.

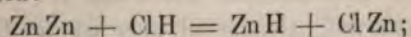
Gerhardt hatte versucht, alle chemischen Reactionen als Substitutionen zu deuten, war aber in Verfolg dieser Ansicht zu wahrhaft absurden, jeder chemischen Auffassung baaren Interpretationen gekommen. Ich habe diese Seite noch nicht

berührt und muss deshalb näher darauf eingehen. Gerhardt (Lehrbuch d. organ. Chem. Bd. IV, S. 607) sagte:

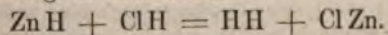
„Die doppelte Zersetzung ist die Interpretation der Prozesse in die chemische Sprache, indem sie durch eine Gleichung ausgedrückt werden, deren beide Glieder aus zwei Ausdrücken bestehen. Diese Form der Prozesse ist bei weitem die häufigste in der Chemie; in der Praxis giebt sie stets die bestimmtesten Resultate und auf sie ist der Wesenheit nach die dualistische Nomenclatur gegründet. Es giebt allerdings einige Prozesse, welche, wenigstens für unsere unmittelbare Wahrnehmung, keine doppelten Zersetzungen zu sein scheinen, mag nun die Zahl der Ausdrücke in den beiden Gliedern der Gleichung differiren, oder diese Zahl ist zwar dieselbe, aber die Natur der Producte lässt auf eine andere Art der Prozesse schliessen.“

Gerhardt giebt nun einige Prozesse an, die scheinbar durch doppelte Zersetzung nicht erklärt werden könnten; ich wähle das zuerst aufgeführte Beispiel: die Bildung von Wasserstoff durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Zink. Gerhardt erklärte den Vorgang auf folgende Weise:

„Die rationelle Formel des Wasserstoffs wird durch HH ausgedrückt; die Analogie leitet darauf, ebenso das Atom des metallischen Zinks durch Zn Zn darzustellen. Dies angenommen, kann man sagen, statt anzunehmen, das Zink verdränge einfach den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, die Entwicklung von Wasserstoff sei die Wirkung von zwei doppelten Zersetzungen, welche sich in einem so kurzen Zeitraume folgen, dass unsere Sinne lediglich das Endresultat erfassen. So würde bei der ersten doppelten Zersetzung ein Zinkatom*) mit einem Atom Chlorwasserstoffsäure ein Atom Zinkhydrür und ein Atom Chlorzink bilden:



und das Zinkhydrür verwandelte sich bei Berührung mit einem anderen Atom Chlorwasserstoffsäure sogleich durch eine zweite doppelte Zersetzung in Chlorzink:



*) Atom ist hier im Sinne von Molekül genommen.

100 Die chemischen Reactionen nach Gerhardt.

Das Zinkhydrür wäre danach ein Zwischenproduct, dessen weitere und unmittelbare Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure III liefern würde. Diese Interpretation kann fingirt erscheinen, da man das Zinkhydrür nicht einmal kennt, dessen Bildung sie voraussetzt*).

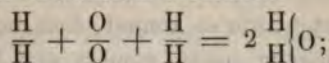
Nun hat man bis daher stets angenommen, dass die Bildung von Wasserstoff durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Zink ein Beispiel der Wirkung der einfachen Verwandtschaft sei, d. h. man sagte sich, ohne den Begriff Verwandtschaft näher erklären zu können, das Zink hat eine grössere Verwandtschaft zum Chlor als der Wasserstoff, deshalb zersetzt es den Chlorwasserstoff. Das war einfach und verständlich.

Der Widersinn der Gerhardt'schen Erklärung ist nun folgender: Ein Molekül Zink zersetzt sich mit einem Molekül Chlorwasserstoff, weil das Zink zu Chlor und Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft hat als diese unter sich; es wird also dem Zink zu zwei durchaus verschieden sich verhaltenden Elementen eine gleich grosse oder doch ähnliche Verwandtschaft zugeschrieben; die Wirkung einer solchen könnte jedoch offenbar nicht das Freiwerden von Wasserstoff sein, sondern die Bildung von Chlorwasserstoffzink. Verfolgt man also die Reaction nur auf dem Papier und nicht begrifflich, so erscheint sie sehr fein, elegant, tief oder wie man das nennen will; und es ist kein Zweifel, dass die Masse durch dergleichen eingenommen wird: je verwickelter eine Deutung aussieht, desto mehr hat sie Aussicht anerkannt zu werden. Das Credo quia absurdum gilt nicht bloss in religiösen, sondern leider auch in wissenschaftlichen Dingen.

Dergleichen Absurditäten tischt uns Kekulé in diesem Falle nicht mehr auf; gleichwohl aber ist die Unterscheidung der Reactionen in solche durch Addition, Substitution u. s. w.

*) Gerhardt sucht seine Deutung durch eine andere Reaction näher zu begründen; er würde jedoch zu sehr in Einzelheiten führen, wenn ich darauf einginge; die erste wie die zweite Deutung halte ich für falsch.

nur eine fingirte, willkürliche. Ob eine Verbindung durch Addition oder Substitution entstanden sei, das lässt sich nicht a priori feststellen. Entsteht Wasser durch Einwirkung von Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen, so kann man sich dieses durch Substitution entstanden vorstellen:



aber auch hier ist die Deutung eine nur schematische. Entsteht aber Wasser durch die oxydirende Wirkung von nascentem Sauerstoff, wie dies bei der Einwirkung von Chlor auf organische Stoffe der Fall ist, wo die Ursache der Oxydation in der Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff und in dem Freiwerden von Sauerstoff liegt, so ist auch diese schematische Deutung nicht mehr anwendbar und das so entstandene Wasser wäre dann eine „additionelle“ Verbindung; solche Verbindungen können dann noch auf andere Weise entstehen; aber es möge dieses Beispiel genügen.

Was hat es nun aber für einen Werth von durch Addition und Substitution entstandenen Verbindungen zu sprechen? anscheinend keinen. In der That aber ist der fingirte Begriff „additionelle Verbindung“ von Kekulé benutzt worden, um einen neuen Scholasticismus einzuschleifen.

Wie wir früher gesehen haben (S. 69, 73 u. 83) ist nach Kekulé der Stickstoff nebst seinen Verwandten (Phosphor, Arsen etc.) dreiatomig; damit aber stehen im Widerspruch Verbindungen wie das Chlorammonium, NH_4Cl , Phosphorsupercchlorid, PCl_5 u. s. w., in welchen Stickstoff und Phosphor ohne Zweifel fünfatomig sind; diese nannte er nun später molekulare und fingirte weiter, dass der Zusammenhang derselben nicht durch dieselbe Art von Kräften bewirkt werde, welche in den Molekülen gasförmiger Verbindungen die Atome mit einander „verketteten“, sondern durch die Resultante aller Anziehungskräfte, welche die Atome der geschlossenen Moleküle NH_3 auf die des Moleküls HCl oder auf die in Cl_2 ausüben.

Hat uns Kekulé damit gesagt oder erklärt, was molekulare Verbindungen sind? Sicherlich nicht! über ihre Be-

deutung hat uns Kolbe ganz treffend belehrt, indem er sagt: „Das ist ein Wort und klingt sogar recht gelehrt; aber es ist eben nur ein Wort, wie jenes, von dem der Dichter sagt: „wo die Begriffe fehlen, da stellt ein Wort zu rechter Zeit sich ein.““ Man täusche sich nicht, mit diesem Worte erklärt man Nichts, am wenigsten, wie es kommt, dass zwei Körper, welche ihrer Zusammensetzung nach, gemäss der Atomigkeitstheorie keine freien Affinitäten mehr haben, solche dennoch äussern und sich deshalb chemisch verbinden.“ (Moden der modernen Chemie S. 25, Journ. f. pract. Chem. [2], Bd. 3, S. 241.)

Molekulare Verbindungen in diesem Sinne sind also Scholasticismen, wesenlose Spitzfindigkeiten, welche erfunden wurden, um die Widersprüche, zu welchen die Idee der Typen und die sich daraus entwickelnde Lehre von der constanten Valenz führt, zu verdecken.

Daran aber hat sich der widerspruchsvollste aller Chemiker nicht genügen lassen. Wir haben (S. 84) gesehen, dass Kekulé selbst die Nordhäuser Schwefelsäure als typische Verbindung auffasst. Wenn es nun als ein Kriterium typischer Verbindungen betrachtet wird, dass sie unzersetzt nicht im gasförmigen Zustande existiren können, so dürfte Kekulé in erster Linie nicht die Nordhäuser Schwefelsäure dazu rechnen, von der Jeder weiss, dass ihr Anhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur abdunstet, welches dann, indem es den Wasserdampf chemisch bindet, dichte, weisse Nebel von Schwefelsäurehydrat bildet und so das Rauchen bedingt.

Damit habe ich den Antheil dargelegt, welcher Kekulé an der Entwicklung des Begriffes Sättigungsvermögen oder der Lehre von der Valenz zukommt, insoweit dieser nämlich zur Aufstellung von multiplen und intermediären Typen führte. Ich glaube gezeigt zu haben, dass das Licht, welches sich aus den gemeinsamen Arbeiten Kolbe's und Frankland's entwickelte, in den Händen Kekulé's wieder zum Irrlicht geworden ist. Das Urtheil, welches seiner Zeit Christian Kapp über Schelling fällte, trifft nach meiner Ansicht auch Kekulé; es lautet:

„Die Wahrheit kommt ihm von Anderen durch Ueberlieferung, die Nichtigkeit kommt von ihm selbst, die Vermischung des Wahren mit dem Nichtigen, das kommt von seinem Talente.“

Indess möchte ich doch den Begriff der molekularen Verbindungen im Sinne Kekulé's und seiner Schule nicht durch einen Einwurf zurückgewiesen haben, den jeder verständige Anfänger erheben könnte; es wird vielmehr meine Aufgabe sein diesen Begriff noch weiter zu untersuchen; denn er ist es bekanntlich, mit welchem man heute noch das Dogma von der constanten Valenz mühsam aufrecht erhält. Da aber dieses erst etwas später aufgestellt wurde, der Zeit nach also nicht zusammenfällt mit dem Zeitpunkt, welchen ich hier, von Kekulé ausgehend, zu schildern unternommen, so möchte ich nur auf die Thatsachen und Anschauungen eingehen, welche schon damals kräftigst gegen die Einführung eines so beschaffenen Begriffes sprachen.

Im Jahre 1858*), in demselben Jahre, als Kekulé das chemische Publikum mit seinen Theorien bekannt machte, sprach bereits H. Sainte-Claire Deville folgendes aus:

„Wenn die Wärme auf irgend einen Körper einwirkt, so bringt sie zunächst eine Ausdehnung hervor, welche man als die Wirkung einer Repulsivkraft der Wärme betrachtet. Wird eine passend gewählte Verbindung hinlänglich stark erhitzt, so kann die Entfernung zwischen den Molekülen**) der Bestandtheile so gross werden, dass diese letzteren in den freien Zustand übergehen. Dann tritt freiwillige Zersetzung ein, in dem Sinne, dass diese Zersetzung nicht unter Beihülfe einer chemischen Kraft (Verwandtschaft) bewirkt wird. Solche Erscheinungen möchte ich das Zerfallen von Verbindungen nennen ich versuche darzuthun, dass diese

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 105, S. 383; Compt. rend. Bd. 45, S. 857.

**) Deville unterscheidet nicht — was damals überhaupt nicht allgemein geschah — Atom und Molekül; wir würden heute statt Molekül Atom zu setzen haben.

104 Deville's Untersuchungen über das Zerfallen

Erscheinung, welche für hinlänglich hohe Temperaturen eine ganz allgemeine sein muss, auch oft einer genaueren Messung fähig ist.“

Von den Thatsachen, mit welchen Deville seine Auffassung dieser Zersetzungserscheinungen belegt, hebe ich folgende hervor.

Die wasserfreie Salpetersäure zersetzt sich freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur. Das wasserfreie kohlensaure Ammoniak zerfällt bei etwa 60°. Das Ammoniak zerfällt bei der Rothglühhitze in die es zusammensetzenden Elemente. Grove zeigte, dass das Platin bei seiner Schmelztemperatur das Wasser in seine Elemente zerlege. Bei diesem in grossem Maassstabe wiederholten Versuche erhielt jedoch Deville nur eine geringe Menge Knallgas, nach seiner Meinung deshalb, weil die freierwerdenden Bestandtheile des Wassers beim Erkalten sich wieder vereinigten und der Wiedervereinigung nur diejenigen Portionen entgingen, welche augenblicklich bis zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt wurden. Regnault beobachtete die Zersetzung des Wassers schon durch schmelzendes Silber. Diese Thatsache, welche von Deville selbst bestätigt wurde, giebt ihm zu folgender Betrachtung Veranlassung:

„Wasser als solches existirt also bei der Schmelzhitze des Silbers nicht mehr, und doch wird bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff so viel Wärme frei, dass man in der Knallgasflamme Iridium schmelzen kann. Wie kommt es, dass diese Flamme Platin schmilzt und dass andererseits das geschmolzene Platin das Wasser zerlegt? Könnte man die Menge Platin, welche durch ein gegebenes Gewicht Knallgas geschmolzen wird, mit der Menge des Wassers vergleichen, das durch das so geschmolzene Platin in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, so liesse sich bezüglich des Zustandes dieser Gase im Augenblicke derjenigen Wärmeentwicklung, wo sich Wasser nicht mehr bilden kann, ein Schluss ziehen; aber die numerischen Data für eine solche Betrachtung fehlen gänzlich, und ich muss mich darauf beschränken, die Beachtung der Physiker auf diese noch unerklärte Thatsachen zu lenken.“

Deville zeigte dann weiter, dass das Natronhydrat und namentlich das Kalihydrat bei einer der Schmelzhitze des Gusseisens nahen Temperatur leicht zerfallen, so dass das Kalium, der Wasserstoff und der Sauerstoff bei dieser Temperatur eigentlich nicht mehr mit einander verbunden seien.

An diese Untersuchungen knüpft nun Kopp folgende Betrachtungen *):

Durch Deville sei die Ansicht wieder angeregt und durch neue Gründe unterstützt worden, dass eine Verbindung bei höherer Temperatur zerfallen und aus den Substanzen, in die es hier zerfalle, sich bei niedriger Temperatur wieder bilden könne, so dass, wenn man nur den Ausgangspunkt und das Endresultat beachte, bei dem Erhitzen keine Zersetzung vor sich gegangen zu sein scheine, während eine solche doch in der That vorübergehend, unter dem Einflusse der höheren Temperatur stattgefunden habe. Hierin liege vielleicht eine Erklärung der ungewöhnlichen Condensationen, welche eine Anzahl von Verbindungen im Dampfzustande ergeben habe.

Setze man den von $O = 8$ Gewichtstheilen Sauerstoffgas erfüllten Raum gleich 1 Vol., so erfüllten die durch Formeln anderer Substanzen ausgedrückten Mengen derselben im Gaszustande in der Regel 1 oder 2 oder 4 Vol. (Condensation auf 1 oder 2 oder 4 Vol.), wenn man die bisher gebräuchlichen Aequivalentgewichte oder Formeln zu Grunde lege. Beziehe man die Elemente und die Verbindungen aber auf die

Typen: $\begin{matrix} H & H \\ H & H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} H \\ O_2, & H \\ & H \end{matrix} \right\}$ N oder Vielfache derselben, so entspreche

den durch die Formeln ausgedrückten Mengen normal eine Condensation auf 4 Vol.

Nun gäbe es aber Verbindungen, für welche nach der Bestimmung ihrer Dampfdichte andere, ganz ungewöhnliche Condensationen statt hätten. Es zeige sich aber, dass bei Verbindungen von ungewöhnlicher Condensation diese so erfolge, wie wenn die Verbindungen bei den Temperaturen, für welche

*) Annalen Bd. 105, S. 390.

ihre sogenannten Dampfdichten ermittelt wurden, in Substanzen zerfallen gewesen wären, aus denen sie sich bei niedrigeren Temperaturen wieder bilden könnten.

Liesse sich für das Wasser ein Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte bei einer der Schmelzhitze des Platins nahekommenden Temperatur ausführen, oder zerfielen das Wasser schon bei den Temperaturen, bei denen es sich verflüchtigte, in Wasserstoff und Sauerstoff, so würde die Bestimmung der anscheinenden Dampfdichte nicht, für Wasser gleich HO , eine Condensation auf 2, sondern eine auf 3 Vol. ergeben (2 Vol. für H und 1 Vol. für O); was man also, wenn man das Zerfallen des Wasserdampfes nicht beachten würde, als Dichtigkeit des Wasserdampfes zu bestimmen glaubte, wäre in der That nur die Dichtigkeit des Knallgases.

Ganz Entsprechendes zeigten nun die Verbindungen mit sogenannter ungewöhnlicher Condensation im Dampfzustande. Diese lasse sich aber erklären, wenn man annehme, die Verbindungen zerfielen, bei der Temperatur, bei welcher ihre Dampfdichte bestimmt wurde, in Substanzen, welche bei niedrigerer Temperatur sich wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigten.

Für die verschiedenen Haloidsalze des Ammoniums für NH_4Cl , NH_4Cy u. a. sollte man, nach der Analogie mit HCl , HCy u. a., eine Dampfdichte erwarten, welche einer Condensation auf 4 Vol. entspräche. Die Zahlen aber, welche Bineau für die Dampfdichten solcher Verbindungen gefunden habe, entsprechen einer Condensation auf 8 Vol. und gewöhnlich nehme man an, diesen Ammoniumsalzen komme wirklich ausnahmsweise eine Condensation auf 8 Vol. zu. Richtiger sei es vielleicht, dass sie bei der Verflüchtigungstemperatur zu zwei Substanzen zerfielen, deren Raumerfüllung zusammen 8 Vol. betrage, zu NH_3 (4 Vol.) und HCl , HCy o. a. (gleichfalls 4 Vol.).

Dasselbe dürfte auch für die Verbindungen: PH_4Br , PH_4Cl u. a. stattfinden, welche nach Bineau's Versuchen gleichfalls

eine Condensation auf 8 Vol. zeigten, was wohl richtiger als ein Zerfallen zu PH_3 (4 Vol.) und HBr (4 Vol.) zu deuten sei.

Für Schwefelammonium, NH_4S , sollte man für diese Formel, nach der Analogie mit HS eine Condensation auf 2 Vol. erwarten; nach Bineau fände eine solche auf 6 Vol. statt; gerade so, wie wenn die Verbindung sich zu NH_3 (4 Vol.) und HS (2 Vol.) zersetzte.

Der Formel: $\text{NH}_4\text{S}, \text{HS}$ für Schwefelammonium-Schwefelwasserstoff sollte eine Condensation auf 4 Vol. entsprechen. Nach Bineau sei der Dampf dieser Verbindung auf 8 Vol. condensirt; richtiger sei wohl: sie zerfalle zu NH_3 (4 Vol.) und 2 HS (4 Vol.).

Phosphorsuperchlorid, PCl_5 , zeige bei Temperaturen, die so hoch über dem Siedepunkte dieses Körpers liegen, dass die Dampfdichte constant werde, nach Cahour's Versuchen eine Dampfdichte, die einer Condensation auf 8 Vol. entspreche; es sei ein Zerfallen zu PCl_3 (4 Vol.) und 2 Cl (4 Vol.) anzunehmen.

Dem carbaminsauren Ammoniumoxyd, $\text{NH}_4\text{O}, \text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_3$ ($2\text{NH}_3, 2\text{CO}_2$, sogenanntes wasserfreies kohlen-saures Ammoniak), käme nach den übereinstimmenden Zahlen, welche H. Rose und Bineau für seine Dampfdichte fanden, eine Condensation auf 12 Vol. zu, d. h. eine solche, wie wenn es zu 2 NH_3 (8 Vol.) und 2 CO_2 (4 Vol.) zerfiel.

Nun sei aber schon früher beachtet worden, dass das, was so als Dampfdichte bestimmt werde, nicht die Dichtigkeit des Dampfes des unzersetzten Körpers sein könne, sondern die eines Gemenges von Zersetzungsproducten, in welche der untersuchte Körper bei der Verflüchtigung zerfalle. Bineau habe dies für das carbaminsaure Ammoniumoxyd geltend gemacht, für das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und für das Cynammonium als möglich betrachtet. Gerhardt*) habe die abnorme Condensation auf 8 Vol., welche das letzte aus dem Methyläther, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, bei Einwirkung von Chlor sich bildende

*) Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt 1851, p. 112.

Substitutionsproduct, $C_4Cl_6O_2$, nach Regnault's Bestimmung der Dampfdichte zeige, durch die Annahme erklärt, es sei hier nicht die Dichtigkeit des Dampfes von unverändertem $C_4Cl_6O_2$, sondern die eines Gemenges von Chlorkohlenoxyd, C_2Cl_2O , (4 Vol.), und Chlorkohlenstoff bestimmt worden.

Ich habe hiermit die Thatsachen, so wie sie bereits damals vorlagen und wie sie von Kopp und Deville zusammengestellt wurden, mit ziemlicher Ausführlichkeit wiedergegeben. Welche Schlüsse ziehen wir nun aus diesen? Welche Folgerungen ergeben sich für unsere Kritik aus den Folgerungen, welche Kopp und Deville in anderer Hinsicht daraus gezogen hatten?

Es geht daraus, wie mir scheint, unwiderleglich hervor, dass der Begriff der molekularen Verbindungen so wie er von Kekulé festgestellt und verwerthet wurde, ein wesentlicher, der thatsächlichen Begründung entbehrender ist. Ein so gearteter Begriff kann unter keinen Umständen einen wesentlichen Bestandtheil eines chemischen Systems bilden, welches den Anspruch macht, der begriffliche Ausdruck thatsächlicher Verhältnisse zu sein. Da, wie wir gesehen haben, jede, auch die beständigste, Verbindung durch Wärme zersetzt wird, da die Verbindungen in diesem Punkte sich nur durch die Temperaturgrade unterscheiden, bei welchen ihre Zersetzung stattfindet, so können diese Zersetzungserscheinungen nicht ein Kriterium dafür abgeben, ob die Verbindungen sogenannte atomistische oder sogenannte molekulare seien, es sei denn die modernen Chemiker decretiren, dass eine Verbindung, welche erst bei dieser Temperatur zerfalle, noch als eine atomistische, dass aber eine solche, die schon bei jener Temperatur zersetzt werde, nur als eine molekulare anzusehen sei. Im Interesse der wahren Wissenschaft wäre zu wünschen, dass dergleichen geschehe; denn die Zahl derer, die einen solchen Weg betreten würden, dessen Ende so klar vorgezeichnet ist, würde sehr gering sein.

Körper wie das Chlorammonium, der Fünffach-Chlorphosphor u. a. sind offenbar unter den Umständen, unter welchen sie sich bilden und unter welchen sie zu existiren vermögen, wohl charakterisirte chemische Verbindungen. Es

ist nun geradezu absurd, dass man einer Verbindung, der die Bedingungen ihrer Existenz genommen sind, die also aufhört zu existiren, auch dann den Anspruch, eine Verbindung zu sein, bestreitet, wenn die Bedingungen ihrer Existenz gegeben sind.

Was molekulare, was atomistische Verbindungen sind, diese Frage ist wahrscheinlich nur dann zu beantworten, wenn wir alle Bedingungen, unter welchen Verbindungen erzeugt und zersetzt werden, genau kennen. Aber gerade dann, glaube ich, werden wir solche Unterschiede überhaupt nicht mehr machen, denn die Natur beobachtet bei ihren Bildungen keine Grenzen; so fehlt z. B. in der Entwicklung des anorganischen zum organischen, in der Umbildung der Pflanze zum Thier die Grenze; und wenn der menschliche Verstand eine Grenze gesetzt hatte, da stellte es sich später allemal heraus, dass dies nur die Grenze des damaligen Verstandes gewesen ist. Dies wiederum auf unsere Untersuchung bezogen, würde besagen, dass die Unterscheidung atomistischer und molekularer Verbindungen nur in dem Verstande der Typiker ihren Grund habe.

Nachschrift.

Bis hieher war das Heft III im September 1879 gediehen. Von da ab wandte ich mich erkenntnisstheoretischen Studien zu: der Gang meiner Untersuchungen führte mich mit Nothwendigkeit darauf. Erst im Jahre 1882 nahm ich die vorliegende Arbeit wieder in Angriff und führte sie ohne Unterbrechung zu Ende. Zu dem Vorstehenden ist, ausser einigen Anmerkungen, nichts Neues hinzugekommen und nichts Wesentliches verändert worden.

Ich hatte das Vergnügen mich zu überzeugen, dass die Principien einer exacten Erkenntnisstheorie identisch sind mit denjenigen, welche ich bei der Prüfung der Resultate der modernen Chemie in Anwendung gebracht hatte.

Unter einer exacten Erkenntnisstheorie verstehe ich aber eine solche, welche ihre Principien von wirklichen Leistungen, von wissenschaftlichen Erkenntnissen und nicht von rein speculativen Begriffsdichtungen abstrahirt. Denn letztere verhalten sich zu den methodisch erbrachten Begriffen der Naturforscher gerade wie — um des genialen Knapp

treffendes Wort zu gebrauchen — Muskelkrämpfe zu einer rationell geleiteten Gymnastik *).

Von diesem Gesichtspunkte aus erlaube ich mir den speculativen Erkenntnisstheoretikern Kolbe's Abhandlungen zu eifrigem Studium zu empfehlen. Aus diesen können jene lernen, dass „synthetische Erkenntnisse a priori“ denn doch einen ganz anderen Ursprung haben, als ihnen Kant zuschrieb. Kolbe ist nämlich der erste Chemiker, dem wir eine grosse Reihe solcher „synthetischer Erkenntnisse a priori“ verdanken. Und dass hierbei Kolbe von anderen Reflexionen geleitet wurde, als rein sachlichen, wird Niemand entschiedener verneinen, als Kolbe selbst. Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, in dem Nachfolgenden die naturwissenschaftliche Auffassung von der Entstehung „synthetischer Erkenntnisse a priori“ dem vorurtheilsfreien Leser zu vermitteln. Ich war bemüht, den erkenntnisstheoretischen Charakter meiner Untersuchungen etwas stärker zu betonen als bisher.

*) Es ist hier der Ort, darauf aufmerksam zu machen, dass auch Trendelenburg zu wiederholten Malen erklärt hat, es gebe keine Philosophie, so lange keine Einzelwissenschaften existiren. Vergl. Carl Göring, System der kritischen Philosophie, II. Theil, S. 4.

VI.

Der natürliche Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen.

In dem vierten und fünften Capitel haben wir die moderne Richtung bis zu der Phase verfolgt, in welcher sie, gedrängt von den sich häufenden Thatsachen, zur Aufstellung sogenannter multipler und gemischter Typen schritt. Ihrem Gegenstande gemäss hat bei der Darstellung mehr der Kritiker als der Historiker das Wort geführt. Nun ist Kritik nicht gerade das, was man in unserer Zeit mit Vorliebe pflegt und liest; die Mehrzahl hat sich gewöhnt, unsere wissenschaftlichen Errungenschaften, ja unsere gesammten Verhältnisse in so günstigem Lichte zu betrachten, dass sie kritischen Darlegungen fast mit Widerwillen folgt. Kritisch verhält man sich heute fast nur gegen das, was längst in unserem Rücken liegt; denn hier erweckt die Kritik das wohlthuende Gefühl von unserer Ueberlegenheit, hier beweist sie uns, dass wir es gar so weit gebracht haben. An dieses Gefühl appellirt die moderne Geschichtsschreibung, wenn sie sich zur Gegenwart wendet, und dies macht sie auch so populär. Wenn sich nun unter meinen Lesern auch solche befinden, die des Kritikers überdrüssig geworden sind, die an Stelle seiner Sonde und Lupe den breiten Pinsel des von seinem Gegenstande erfüllten Historikers sehen wollen, der nur ab und zu — und sei es auch nur der Gesamtwirkung wegen, deswegen, um den eigentlichen Gegenstand

anschaulicher hervortreten zu lassen — einige dunkle Lichter einschiebt, so hoffe ich jene in diesem Capitel einigermaassen zufrieden zu stellen. Ich habe hier nämlich den Inhalt einer Abhandlung darzulegen, welche für die Entwicklung der Chemie von fundamentaler Bedeutung ist; sie hat Kolbe zum Verfasser und ist betitelt: „Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper *).“

Was Kolbe gleich beim Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn von den Trägern der modernen Richtung — damals von Dumas, Laurent und Gerhardt — sehr vortheilhaft unterschied, das ist sein historischer Sinn. Diesem verdankt er zu einem ansehnlichen Theile seine Erfolge, dieser bewahrte ihn vor den Abwegen der modernen Chemie. Ganz im Gegensatz zu jener irreführenden Originalitätssucht, die fortwährend neue Bahnen eröffnen will, thatsächlich aber in Sackgassen sich festfährt, hat Kolbe immer an das Bestehende angeknüpft; die Ideen der Altmeister der Chemie, die Ideen eines Berzelius, Liebig und Bunsen sind es, die den Ausgangspunkt seiner Forschung bilden; so ist er, einem Baume vergleichbar, der sich erst in der mütterlichen Erde bewurzelt, um dann Blätter, Blüthen und Früchte anzusetzen, zur selbständigen Production gekommen, so ist er, vielleicht im Anfange etwas langsamer als Andere, originell geworden.

Diesem seinem historischen Sinne ist Kolbe bis zur Stunde treu geblieben; von ihm giebt er auch Zeugniß in der uns vorliegenden Abhandlung. Liebig habe zuerst in seiner berühmten Abhandlung über den chemischen Process der Respiration **) die einfachen Relationen dargelegt, in welchen die Kohlensäure zu den allgemeinen chemischen Pflanzenstoffen, wie Stärke, Zucker, Gummi, die Pflanzensäure u. s. w. stehe;

*) Ann. d. Chem. Bd. 113, S. 293, 1860. Das chemische Laboratorium der Universität Marburg und die seit 1859 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen von H. Kolbe, S. 112, Vieweg 1865.

**) Ann. d. Chem. Bd. 58, S. 335.

man könne sich dieselben geradezu durch Eintritt von Wasserstoff an die Stelle eben so vieler aus einem Complex von mehreren Kohlensäureatomen eliminirter Sauerstoffatome entstanden vorstellen.

„Denken wir uns“, sagt Liebig, „dass aller Sauerstoff inner- und ausserhalb des Radicals der Kohlensäure ersetzt sei durch Wasserstoff, so haben wir eine der Kohlensäure analoge Kohlenwasserstoffverbindung, so wie sie wirklich in dem Grubengase existirt.“ „In dieser Weise kann z. B. die Ameisensäure betrachtet werden als Kohlensäure, in deren Radical die Hälfte Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden ist. Nicht minder einfach stellt sich unter diesem Gesichtspunkte die Zusammensetzung der am häufigsten vorkommenden organischen Säuren der Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und Essigsäure dar.“

„Unter den neutralen Stoffen des Pflanzenreichs steht der trockene Traubenzucker in seiner Zusammensetzung der Kohlensäure am nächsten, wiewohl die Art und Weise der Anordnung seiner Elemente nach seinem chemischen Verhalten verschieden sein muss. In dem eigenthümlichen Process, den man mit Gährung bezeichnet, trennt sich von den Elementen des Traubenzuckers eine gewisse Menge Kohlensäure; es ist klar, dass das andere Product der Gährung, der Alkohol, wieder einen Repräsentanten der Kohlensäure darstellen muss. In der That enthält der Alkohol die nämliche Anzahl von Elementen, wie die Kohlensäure.“

Kohlensäure



Alkohol



Im Anschlusse an diese Ideen Liebig's hat Kolbe im Jahre 1855 auf Grund theoretischer Untersuchungen zuerst die Vermuthung ausgesprochen*), dass die Essigsäure Methylo-kohlensäure, d. i. Kohlensäure sei, welche für ein Atom Sauer-

*) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorf, Wöhler, Art. Radicale, Bd. VI, S. 807.

stoff ein Atom Methyl enthalte, und dass in ähnlicher Weise auch die Acetone von der Kohlensäure abzuleiten seien. Fast gleichzeitig hat Piria*) ähnliche Ideen über die Constitution der Benzoësäure, des Benzoësäure-Acetons und -Aldehyds veröffentlicht. Eine weitere Ausführung erfuhren diese Ideen durch Kolbe in einer Abhandlung**), die wir bereits (S. 61, 62) kennen gelernt haben. Eine mächtige Stütze erhielten die dort entwickelten Ansichten durch Wanklyn, dem es gelang, Kohlensäure in Propionsäure überzuführen, ganz so, wie es die theoretischen Voraussetzungen Kolbe's und Frankland's erwarten liessen. Beide waren damals ebenfalls beschäftigt, den experimentellen Beweis für ihre Voraussetzungen zu erbringen. Sie waren der Ansicht, dass es gelingen werde, die Kohlensäure und das Chlorkohlenoxyd durch geeignete Behandlung mit Zinkmethyl in Essigsäure und Aceton zu verwandeln, und in gleicher Weise auch im Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff Schwefel beziehentlich Chlor durch Alkoholradicale zu ersetzen. Sie hatten sich in die Versuche getheilt. Frankland übernahm es, den Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff, Kolbe die Kohlensäure und das Chlorkohlenoxyd in jener Richtung zu prüfen. Während sie noch mit diesen Untersuchungen beschäftigt und dieselben zum Theil dem Abschlusse nahe waren, erschien Wanklyn's Mittheilung***). Wanklyn hatte die Synthese der Propionsäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Aethylnatrium ausgeführt†).

Um nun den Uebergang der unorganischen Verbindungen zu den organischen darzulegen, geht Kolbe von dem hypothetischen Kohlensäurehydrat aus, dem er die Formel $2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_4$ beilegt. Zwei Atome Sauerstoff in C_2O_4 werden als extraradical betrachtet. Diese extraradicalen Sauerstoffatome bedingen die Basicität der Kohlensäure. „Denn es ist evident“, sagt Kolbe, „dass die Sättigungscapazität der Sauerstoffsäuren

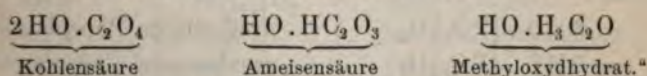
*) Ann. d. Chem. Bd. 100, S. 104.

**) Ann. d. Chem. Bd. 101, S. 257.

***) Das chemische Laboratorium der Universität Marburg etc. S. 33, 34.

†) Ann. d. Chem. Bd. 107, S. 125.

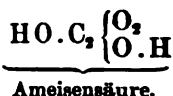
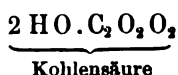
abhängig ist von der Anzahl der Sauerstoffatome, welche ausserhalb der betreffenden Radicale stehen, dass demnach die Sauerstoffsäuren von den einsäurigen Basen stets ebenso viele Atome zur Neutralisation in Anspruch nehmen, als sie selbst Sauerstoffatome ausserhalb des Radicales enthalten.“ Demnach ist die Kohlensäure zweibasisch und ihre Bibasicität wird ausserdem noch durch die zwei links stehenden Wasseräquivalente ausgedrückt. Wer mit den Grundsätzen der elektrochemischen Theorie vertraut ist, der weiss, dass dieses Wasser basischer, also elektropositiver Natur ist; es ist nicht die Ursache, sondern die Folge der Basicität; die Ursache der Basicität sind allein die extraradicalen Sauerstoffatome. Kolbe betont die elektropositive Natur des Wassers ganz scharf; er sagt: „Wie schon Bd. 101, S. 263 der Ann. d. Chem. bemerkt, ziehe ich es der besseren Uebersichtlichkeit wegen vor, die Symbole der den Sauerstoff und überhaupt die die negativen Glieder einer unorganischen Verbindung substituierenden positiven Elemente, wie Wasserstoff, Methyl u. s. w. zur Linken des Zeichens für das Radical der primären Verbindung zu setzen, wodurch jene Formeln nachstehende Form annehmen:



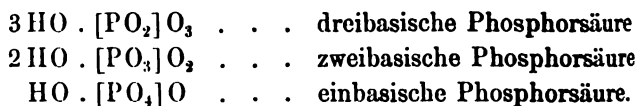
Diese Annahme ist, wie man sieht, ihrer Grundlage nach ganz klar und logisch und in ihrer Entfaltung, wie wir sehen werden, vollkommen consequent*). Wird nun in der Kohlen-

*) Trotzdem ist sie von Ladenburg missverstanden worden; dieser hat die kleine Schwäche, Kolbe gern misszuverstehen, und so hat er sich auch in seiner hierauf bezüglichen Darstellung nicht enthalten können, Kolbe einige kleine Versehen vorzurechnen. Nun haben aber diese Versehen ihren Ursprung allein in der flüchtigen Auffassung Ladenburg's. In seiner Entwicklungsgeschichte der Chemie (S. 248) sagt er: „Kolbe schreibt die Kohlensäure C_2O_4 und leitet von diesem Anhydrid scheinbar die organischen Verbindungen wie Säuren, Aldehyde, Acetone, Alcohole etc. ab. Ich sage „scheinbar“, denn ich werde nachher zeigen, dass dem nicht so ist.“ Ferner: „Fasst man die Ableitung Kolbe's näher ins Auge, so wird man erkennen, dass sein Verfahren nicht vollständig gerechtfertigt ist. Durch Vertretung eines Sauerstoffatoms der Kohlensäure durch Wasserstoff entsteht HC_2O_3 , und nicht Ameisensäure. Kolbe hat eben

säure eines der zwei extraradicalen Sauerstoffatome gegen ein Atom Wasserstoff ausgetauscht, so resultirt die Ameisensäure. Da jedes der beiden extraradicalen Sauerstoffatome ein Aequivalent basischen Wassers mit sich führt, so ist klar, dass die Ameisensäure nur noch einbasisch sein kann.



Diese Theorie von der Constitution der Kohlensäure überträgt Kolbe auch auf die der übrigen anorganischen Säuren; so ist die Salpetersäure einbasisch, weil sie das Monoxyd des sauerstoffhaltigen Radicals: NO_4 ist, die Schwefelsäure zweibasisch, weil sie zwei Atome Sauerstoff mit dem Radical S_2O_4 verbunden enthält, und die Phosphorsäure dreibasisch, weil von den fünf Sauerstoffatomen bloss zwei dem Radical angehören. Die dreibasische Phosphorsäure wird zur zwei- und einbasischen dadurch, dass von den drei gleichwerthigen Sauerstoffatomen, die bei jener ausserhalb des Radicals stehen, eins resp. zwei in das Radical eintreten, damit neue sauerstoffreichere Radicale bildend:

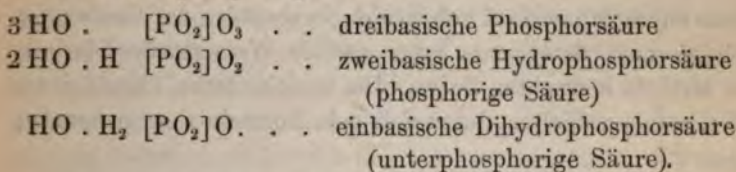


von den Dualisten den Missbrauch übernommen, H O bald hinzuzufügen, bald wegzulassen.“ Diese Kritik Ladenburg's ist um so unbegreiflicher, als er gleich unmittelbar nachher die Theorie Kolbe's so entwickelt, wie sie dieser dargelegt hat. Bei der einfachen, klaren Ausdrucksweise, die Kolbe eigenthümlich ist, gehört gar keine besondere Kunst dazu, ihn zu verstehen, freilich darf man dabei nicht andere Dinge im Kopfe haben; das Missverständniß Ladenburg's ist, wie mir scheint, dadurch entstanden, dass die Principien der Wasserstoffsäurentheorie sich mit denen der dualistischen in seinen Vorstellungen verschmolzen.

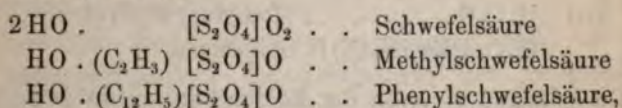
Ich meine, dass es nicht klug gehandelt ist, solche Kritik wie Ladenburg zu üben, dass man damit nichts erreicht, sondern vielmehr eine unfreiwillige Illustration der Schiller'schen Verse liefert:

„Jahre lang bildet der Meister und kann sich nimmer genug thun;
Dem genialen Geschlecht wird es im Traume bescheert.
Was sie gestern gelernt, das wollen sie heute schon lehren;
Ach, was haben die Herren doch für ein kurzes Gedärm.“

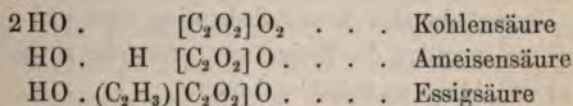
Die Umwandlung einer mehrbasischen Säure in eine von geringerer Sättigungscapacität könne noch auf andere Weise geschehen. Man sehe eine Verminderung der Sättigungscapacität stets dann erfolgen, wenn eins oder mehrere von den ausser dem Radicale befindlichen Sauerstoffatomen durch heterogene Elemente ersetzt werden. Das beste Beispiel liefere hierzu wiederum die Phosphorsäure. Durch Austausch eines oder zweier Sauerstoffatome gegen eben so viele Atome Wasserstoff wird die dreibasische Phosphorsäure zur zweibasischen sogenannten phosphorigen Säure, resp. zur einbasischen sogenannten unterphosphorigen Säure:



In der nämlichen Weise werde aus der zweibasischen Schwefelsäure die einbasische Methylschwefelsäure, Phenylschwefelsäure u. s. w.:



und so sehe man die zweibasische Kohlensäure durch gleiche Ursache in die einbasische Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. übergehen:

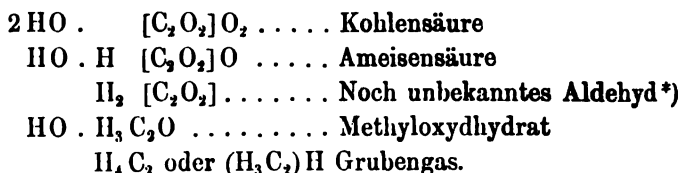


Erstrecke sich die Substitution auch auf das zweite Sauerstoffatom, so erlischt die Basicität. Die resultirenden Verbindungen, die Aldehyde und Acetone, vereinigen sich mit Basen nicht mehr zu Salzen. Es trete aber in ihnen nun ein schwach basischer Charakter zu Tage, erkennbar an der Fähigkeit, sich mit sauern schwefligsauren Alkalien zu neutralen Verbindungen zu vereinigen. Unzweifelhaft influirten hierauf die beiden dem

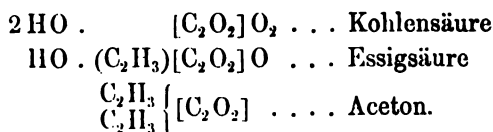
118 Die Constitution der Carbonsäuren

Radical angehörenden Sauerstoffatome, welche nun mehr nach aussen treten.

Werde durch weiter fortschreitende Substitution auch eins von diesen beiden Sauerstoffatomen gegen Wasserstoff ausgetauscht, so dass von den ursprünglichen vier Sauerstoffatomen der Kohlensäure im Ganzen drei durch drei Wasserstoffatome substituirt sind, so trete das übrig bleibende Sauerstoffatom ganz aus dem Radicale heraus und man habe nun das Monoxyd eines neuen einatomigen Radicals, des Methyls: H_3C_2 , welches sich dem Wasserstoff selbst ganz analog verhalte. Werde schliesslich auch noch das vierte Sauerstoffatom der Kohlensäure durch Wasserstoff substituirt, so resultire das Grubengas, welches man demgemäss auch als die Wasserstoffverbindung des Methyls betrachten könne. Die verschiedenen Phasen jener Substitution erhielten durch folgende Formeln den geeigneten Ausdruck:

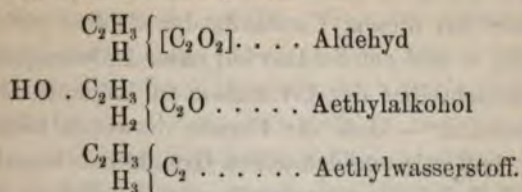


So gelangen wir, von der Kohlensäure aufsteigend, weiter zu den Säuren, Aldehyden, Acetonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen höherer Ordnung dadurch, dass wir zunächst Methyl statt des Wasserstoffs in ihre Zusammensetzung einführen. Beschränke sich diese Substitution bloss auf ein Atom Sauerstoff, so resultire die Essigsäure, erstrecke sie sich auch auf das zweite Atom, so entstehe Aceton:



*) Jetzt entdeckt und als Formaldehyd beschrieben; seine Neigung sich zu polymerisiren, verhinderte aber bis jetzt seine Reindarstellung. Vergl. Kolbe, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, S. 186, Vieweg 1883.

Substituiren wir in der Kohlensäure, nachdem das erste Sauerstoffatom durch Methyl ersetzt ist, das zweite, dritte und vierte Sauerstoffatom durch eben so viele Wasserstoffatome, so haben wir die Verbindungen:



Schiebe man wiederum auf die nämliche Weise Aethyl in die Zusammensetzung der Kohlensäure, und fahre so fort, durch die Alkoholradicale und Wasserstoff die einzelnen Sauerstoffatome der Kohlensäure zu substituiren, so entwickle sich aus dieser letzteren auf einfache Weise die ganze Reihe der fetten Säuren nebst zugehörigen Aldehyden, Acetonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, und es befestige sich die Hoffnung, dass es gelingen werde, von jenen Verbindungen noch weiter hinaufzusteigen zur künstlichen Darstellung von Stärke, Gummi, Zucker und anderen Pflanzenstoffen.

Fasse man diese Formeln ins Auge, durch welche die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, des zugehörigen Aldehyds und Alkohols ausgedrückt werde, so verstehe man auf den ersten Blick, wie es komme, dass von den fünf Wasserstoffatomen im Aethyloxyd des Alkohols bei der Oxydation des letzteren nur zwei Atome Wasserstoff und dass beim Aldehyd nur ein Atom Wasserstoff substituiert werden. „Es sind eben die selbstständig in dem Alkohol und Aldehyd stehenden Wasserstoffatome, welche den oxydirenden Einflüssen unterliegen, und die sich dem Sauerstoff als viel leichter zugängliche Angriffspunkte darbieten, als die übrigen im Methylradical fester gebundenen Wasserstoffatome.“

Diese scharfsinnigen Inductionen befähigten Kolbe den Weg der Deduction zu betreten, und er erzielt auf diesem Erfolge, wie sie vor ihm kein anderer Chemiker aufzuweisen hat. Von ganz hervorragender Seite, so insbesondere von dem uner-

reichten Logiker der Naturwissenschaften Stuart Mill, wird die Meinung vertreten, — und sie ist, insoweit sie Mill durch Thatsachen belegt hat*), ganz berechtigt — dass die Chemie dermalen noch keiner deductiven Behandlung zugänglich ist. Man hat weiter aus diesem Umstande den Schluss ziehen zu dürfen geglaubt, — und den Schluss hat unter Anderen der geistvolle Geschichtsschreiber der Civilisation in England, Henry Buckle**) gezogen, — dass die Chemie deswegen überhaupt keine Wissenschaft sei; aus demselben Grunde hat Kant, der eine Wissenschaft nur in so weit als solche gelten lässt, als

*) „Die chemische Verbindung zweier Substanzen“ — sagt Mill — „bringt bekanntlich eine dritte Substanz hervor, deren Eigenschaften von denen der einzelnen Substanzen oder auch beider zusammengenommen gänzlich verschieden sind. Keine einzige der Eigenschaften von Sauerstoff und Wasserstoff ist in ihrer Verbindung, dem Wasser bemerkbar. Der Geschmack des Bleizuckers ist nicht die Summe der Geschmacks seiner Bestandtheile, der Essigsäure und des Bleioxydes, und die Farbe des blauen Vitriols ist nicht eine Mischung der Farben von Schwefelsäure und Kupfer. Dies erklärt, warum die Mechanik eine deductive oder demonstrative Wissenschaft ist, und die Chemie nicht ...; bei den Naturerscheinungen, die der besondere Gegenstand der Chemie sind, hören die meisten Gleichförmigkeiten, nach denen sich die Ursachen richten, so lange sie einzeln sind, auf, wenn sie vereinigt sind, und wir sind nicht im Stande, wenigstens nicht bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft, vorauszusagen, welches Resultat aus einer neuen Combination folgen wird, wenn wir es nicht durch das specifische Experiment versucht haben.“ Stuart Mill, geleitet von seinen richtigen, umfassenden erkenntnisstheoretischen Principien, deren letzte und allgemeinste Elemente er aber nicht zu entwickeln unternahm, kommt nicht wie Kant dazu, den wissenschaftlichen Charakter der Chemie in Abrede zu stellen; er sieht vielmehr die Möglichkeit vollkommen ein, dass jene die höchste Stufe der Forschung, die Deduction, erreiche. „Es giebt“ — sagt er — „keinen Grund, um an der Möglichkeit, die Chemie und Physiologie in die Reihe der deductiven Wissenschaften zu erheben, zu zweifeln; denn obgleich es unmöglich ist, alle chemischen und physiologischen Wahrheiten aus den Gesetzen der einfachen Körper oder elementaren Agentien abzuleiten, so können sie doch wahrscheinlich von Gesetzen abgeleitet werden, welche anfangen, wenn diese einfachen Agentien in eine mässige Anzahl von nicht sehr complexen Verbindungen zusammengebracht werden.“ (System der deductiven und inductiven Logik, übertragen von J. Schiel) 1862, I. Theil, S. 437.

Wäre Mill mit den Resultaten der Kolbe'schen Forschung bekannt gewesen, so würde er zweifellos erkannt haben, dass damit der glücklichste Anfang einer deductiven Behandlung der Chemie gemacht ist.

**) Buckle, „Geschichte der Civilisation in England“, Bd. II, S. 417.

Mathematik darin anzutreffen ist, der Chemie den Charakter einer Wissenschaft abgesprochen. Wir haben früher gesehen, dass selbst ein Chemiker, Kekulé, den gänzlichen Mangel exact wissenschaftlicher Principien bekannte. Dort (S. 74—80) habe ich es für nothwendig gehalten, diese vollständig unbegründete Ansicht zu widerlegen. Es wäre nicht allzu schwer, zu zeigen, dass die Ansicht Buckle's wie die Kant's in gleicher Weise unbegründet ist. Wenn ich aber in Bezug auf die Ansicht Kant's den Beweis antreten wollte, so müsste ich eine Darlegung und Kritik von dessen idealistischer Erkenntnistheorie vorausschicken und das ergäbe eine Abhandlung, die nicht mehr in den Rahmen dieser Schrift passen würde. Ich muss mich deshalb mit der Behauptung begnügen, dass die Ansicht Kant's von dem unwissenschaftlichen Charakter der Chemie nur eine Folge seiner falschen aprioristischen Erkenntnistheorie ist; ich bin aber erbötig, den Beweis zu führen, wenn mir jene von einem der so zahlreichen und so zuversichtlich auftretenden „Neukantianern“ mit nur einigermaassen plausibeln Gründen sollte bestritten werden.

Mit Mill bin ich überzeugt, dass die Deduction unwiderlich bestimmt ist, den Gang der wissenschaftlichen Untersuchung von nun an zu beherrschen. Friedlich und allmählich sehen wir auch in der Chemie eine Revolution vor sich gehen, die das Gegentheil von der ist, an welche Bacon seinen Namen knüpfte. „Dieser grosse Mann verwandelte die deductive Methode der Wissenschaften in eine experimentelle und die experimentelle Methode kehrt sich nun wieder in die deductive um. Aber die Deductionen, welche Bacon verbannte, waren aus voreilig erhaschten oder willkürlich angenommenen Prämissen abgeleitet. Die Principien waren weder durch die gesetzmässigen Regeln der experimentellen Forschung festgestellt, noch waren die Resultate durch jenes unentbehrliche Element einer rationellen deductiven Methode, die Bestätigung durch die spezifische Erfahrung, geprüft.“ (Mill, l. c. S. 571.) Zwischen der ursprünglichen Methode der Deduction und derjenigen, welche Mill im Auge hat, besteht nach ihm der ganze

Unterschied zwischen der Aristotelischen Physik und der Newton'schen Theorie des Himmels.

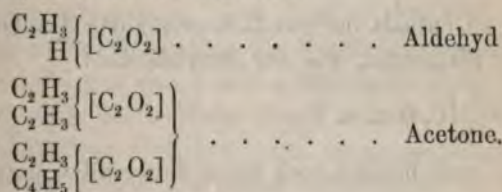
Nichts hat so sehr dem Namen Kolbe's bei den Chemikern Ansehen verschafft, als seine zahlreichen, glücklichen Prognosen; und selbst die modernsten davon, diejenigen, welche von seinen übrigen Arbeiten nichts wissen, richtiger thun, als ob sie nicht wüssten*), — denn in der That verstehen sie ganz trefflich,

*) Zu diesen gehört unter Anderen auch Herr Adolf Wurtz, Mitglied des Instituts von Frankreich. In seinem Werke: „Die atomistische Theorie“ Leipzig, Brockhaus 1879, welches eine Geschichte der chemischen Theorien der Gegenwart darstellen soll, kommt Kolbe ein Mal vor und seine Wirksamkeit wird also abgethan: „Im Vorhergehenden war von primären, secundären und tertiären Amylalkoholen die Rede. Es ist dies ein wichtiger Begriff von Kolbe, dessen Bedeutung aus den folgenden Formeln hervorgeht:“ — nun folgen die Formeln von den vier Amylalkoholen — das ist alles! Solche Werke übersetzen wir dann ins Deutsche! Aber nicht genug: Die atomistische Theorie des Herrn Wurtz ist nämlich nur die Umarbeitung eines im Jahre 1864 von Wurtz herausgegebenen Werkes, betitelt: „Leçons sur quelques points de philosophie chimique“ (Paris, Hachette u. Comp.). Bezüglich dieser Umarbeitung findet sich der Uebersetzer, J. Rosenthal, Professor der Physiologie in Erlangen, veranlaßt zu sagen: „In demselben Jahre gab Herr Lothar Meyer (jetzt Professor in Tübingen) ein Werk heraus unter dem Titel: „Die modernen Theorien der Chemie“, von welchem seitdem die dritte Auflage erschienen ist.“ „Manche Stellen, sowie die Einteilung des Stoffes deuten darauf hin, dass die Arbeit des Herrn Meyer vom Verfasser des vorliegenden Werkes benutzt worden ist. Obgleich nun dies an einigen Stellen von Herrn Wurtz auch angegeben worden ist, glaubt der Herausgeber doch, an dieser Stelle noch ausdrücklich darauf hinweisen zu sollen“ u. s. w. Ferner bemerkt er, dass auch das Werk von Oskar Emil Meyer: „Die kinetische Theorie der Gase“ offenbar dem Herrn Wurtz vorgelegen habe und von ihm bei Abfassung des letzten Cypres über die Constitution der Materie benutzt worden sei.“ Diese merkwürdige Vorrede, welche sich anhört, als ob sie ein satirischer Recensent geschrieben hätte, schliesst: „Diejenigen Leser, welche sich genauer mit den hier besprochenen Gegenständen beschäftigen wollen, werden in den beiden Werken der genannten Herren die weiteren Ausführungen finden.“ Warum er ein so beschaffenes Werk chemischen Inhalts doch übersetzt hat, das hat der Herr Professor der Physiologie leider vergessen anzugeben, obwohl es ihm offenbar nicht an Zeit gebrochen hätte, Gründe hierfür anzuführen.

Bezüglich des früheren Titels muss ich noch folgende Bemerkungen hinzufügen. Mit diesem hat Wurtz seinen Vorgänger, den grossen Dumas, nachgeahmt, welcher letzterer im Jahre 1837 ein Werk unter dem Titel: „Leçons sur la philosophie chimique“ erscheinen liess; auch diesem wurde,

den Inhalt derselben ihren persönlichen Zwecken dienstbar machen — erkennen doch wenigstens an, dass er der Entdecker der secundären und tertiären Alkohole ist. Gleichwohl mir noch keine einzige Darlegung zu Gesicht gekommen, welche die Tragweite dieser Entdeckung genügend würdigt. Man nicht dass Kolbe viele neue Verbindungen entdeckt hat, — das haben Andere auch gethan — ist das maassgebende Moment zur Beurtheilung seiner wissenschaftlichen Bedeutung, sondern dass er sie so entdeckt, wie er sie entdeckt, dass er es dem Auge des Geistes Verbindungen signalisirt, die Anderen wiederum aus den Fingern fallen, nachdem sie sie bereits in seinen Händen gehabt haben. Die deductive Behandlung, welcher sich Kolbe für die Chemie Bahn gebrochen wurde, ist es, welche wir betonen müssen. Und um diese wichtige Seite seiner Wirksamkeit deutlich hervorheben zu können, musste ich eine etwas allgemeinere Beleuchtung anwenden. Ich gehe nun daran mitzutheilen, wie Kolbe seine Deductionen bewerkstelligt hat. Der Wichtigkeit des Gegenstandes Rechnung tragend, wollen wir Kolbe's eigene Auseinandersetzung unverkürzt citiren.

„Wenn in einem Aldehyd“ — sagt Kolbe — „das selbstständige Wasserstoffatom durch zusammengesetzte Radicale ersetzt wird, so entstehen Acetone:



39 von Rammelsberg, die Ehre einer deutschen Uebersetzung zu theil. Es ist zuzugeben, dass es Wurtz gelungen ist, sein erhabenes Vorbild zu erreichen. Von dem philosophischen Geiste, der in Dumas' Vorlesungen waltet, kann man sich einen ungefähren Begriff machen, wenn man liest, dass dort die Fingerfertigkeit als das wichtigste Attribut eines Chemikers hingestellt wird. Vergl. Heft I, S. 87—107, wo Dumas' wissenschaftliche Verdienste, eine zwar strenge, jedoch, wie ich hoffe, nicht ungerechte Würdigung erfahren haben. Einen Werth besitzt aber auch Wurtz'sche Buch doch: Wurtz schreibt viel klarer als L. Meyer,

3. Substitution der secundären

Es lässt sich in gleicher Weise in den Alkoholen die Wasserstoffatome durch selbstständigen Wasserstoffäther, d. h. die Methyl-, Aethyl- u. s. w. substituirt, und es lassen sich neue alkoholartige Verbindungen erzeugen:

1. Normaler Alkohol.

2. Einfach-methylirter Alkohol.

3. Zweifach-methylirter Alkohol.

4. Methylo-äthylirter Alkohol.

Der fünfte Alkohol würde nur isomere mit dem Propylalkohol:

1. Einfach-methylirter Alkohol.

2. Propylalkohol.

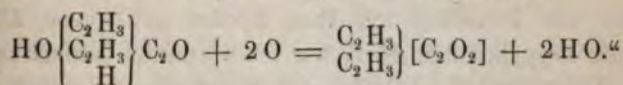
Der zweifach-methylirte Alkohol dieselbe wie der Butylalkohol:

1. 2.

Es ist doch keine dieser alkoholartigen Verbindungen, so halte ich mich doch von ihrer Darstellung ab, und ich glaube, dass, sobald man nur an experimentell zu bearbeiten, die Entscheidung ausbleiben wird. Es lässt sich

Verhelfen mit dem bekannten deutschen Namen die Dinge aussehen, als ob sie in Dinte geschrieben wären auf beide Bücher ausführlich zurück-

sogar ihr chemisches Verhalten schon in mehreren Punkten vorausbestimmen. Diese Körper werden voraussichtlich eben so wie die normalen Alkohole mit den Wasserstoffsäuren dem Chloräthyl ähnliche Haloidverbindungen liefern, gleichfalls Schwefelverbindungen und Mercaptane erzeugen, und mit Schwefelsäure der Aetherschwefelsäure analoge Verbindungen eingehen; aber es können die nach Art jenes zweifach-methylirten Alkohols zusammengesetzten Körper nicht wie die normalen Alkohole durch Oxydationsmittel in Aldehyde und Säuren übergeführt werden, da ihnen jene zwei selbstständigen Wasserstoffatome fehlen, auf die sich bei den normalen Alkoholen die Oxydation erstreckt. Die dem einfach-methylirten Alkohol analog zusammengesetzten Oxydhydrate, die noch ein selbstständiges Wasserstoffatom enthalten, können eben so wenig jene Säuren liefern, wohl aber dem Oxydationsprocess unterliegen, durch welchen die normalen Alkohole in ihre Aldehyde übergehen. Nur wird hierdurch nicht Aldehyd, sondern Aceton als Oxydationsproduct resultiren:



Etwas spätere experimentelle Untersuchungen haben Kolbe's Deductionen in allen Punkten bestätigt. Aber der Humor, der in der Geschichte der Wissenschaften nicht minder wie in der Weltgeschichte sein schalkhaftes Spiel treibt, hat es gewollt, dass das leibliche Auge, welches zuerst einen der deducirten Alkohole erblicken sollte, einem modernen Chemiker angehörte. Die Geschichte dieser experimentellen Bestätigung ist zu lehrreich, wirft ein zu scharfes Licht auf den Unterschied rein inductiver und inductiv-deductiver, experimenteller und philosophischer Forschung, als dass ich mir versagen könnte, sie nicht mitzutheilen.

In den *Compt. rend.* Bd. 55, S. 53 und 915 hatten Friedel und A. Wurtz*) die Resultate veröffentlicht, welche sie durch

*) Auf eine andere hierher gehörige, von Wurtz stammende Entdeckung komme ich später ausführlich zurück.

Behandlung von Aldehyd und Aceton mittelst Natriumamalgam erhalten hatten. Friedel erhielt aus dem Aceton einen Alkohol, welcher die Zusammensetzung des Propylalkohols hatte; er stellte daraus den Essigsäureäther dar, konnte aber zu keiner definitiven Meinung darüber kommen, ob der aus dem Aceton erhaltene Alkohol mit dem wirklichen Propylalkohol identisch oder nur isomer sei. Als Kolbe diese Notiz zu Gesicht bekam, war es ihm augenblicklich klar, dass Friedel in jener Verbindung das erste Glied der Classe alkoholartiger Körper entdeckt habe, deren Existenz er (Kolbe) vorausgesagt und zu deren Gewinnung er in seinem Lehrbuche der organischen Chemie Bd. I, S. 761 und 762 auch den Weg bezeichnet hatte, den Friedel hernach mit Erfolg betrat. Weit entfernt, Friedel vorzugreifen und die Frage nach der Natur dieses Alkohols selbst experimentell zu entscheiden, aber doch voll Interesse die Richtigkeit seiner Deductionen experimentell bestätigt zu sehen, begnügte sich Kolbe Friedel den Weg hierzu anzugeben. Er belehrte: „Die Frage, ob der von Friedel aus dem Aceton gewonnene Alkohol wirklich Propylalkohol oder, wie ich vermuthe, einfach methylierter Aethylalkohol ist, lässt sich durch einen Versuch leicht entscheiden. — Ist die Verbindung Propylalkohol, so wird sie durch Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln Propionsäure liefern, ist sie dagegen einfach methylierter Aethylalkohol, so wird Aceton das resultirende Oxydationsproduct sein“ *).

Friedel versäumte nicht, die ihm gewordene Belehrung sich zu Nutze zu machen; er nahm die Reaction vor, das Resultat der Oxydation war Aceton und er hatte das Glück, den ersten der von Kolbe deducirten Alkohole entdeckt zu haben. Aber, voll des Undankes, den Kolbe für seine selbstlosen Bemühungen um die Förderung der Wissenschaft bei den modernen Chemikern stets erntete, erwiederte Friedel bei

*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie Bd. 5, S. 687; Marburger Laboratorium S. 394 und 395.

Mittheilung seiner Versuche (Maiheft 1863 des Bulletin de la Société chimique), dass er Kolbe's theoretischer Ideen nicht bedurft habe, um dieses Resultat vorauszusehen. Ihm antwortete Kolbe:

„Ich lasse dies dahin gestellt sein; sicher ist, dass Friedel jenes Resultat nicht voraus gesehen hat, bis er von mir auf jene Beziehungen aufmerksam gemacht wurde. Der ganze Inhalt seiner ersten Notiz giebt davon den unzweideutigsten Beweis. Hätte Friedel damals nur entfernt vermuthet, dass sein Alkohol sich gegen Oxydationsmittel anders als die normalen Alkohole verhalte, und dass er keine Säure noch ein Aldehyd, sondern Aceton gebe, so würde derselbe bei der grossen Tragweite dieses Verhaltens sicher nicht verfehlt haben, von dieser Vermuthung wenigstens eine Andeutung zu geben.“

„Es liegt mir fern, Friedel's Verdienst schmälern und den Werth seiner Arbeit verringern zu wollen. Dass er jene Beziehungen nicht sogleich erkannte und wie es scheint, den Unterschied zwischen meinem Gedankengange und dem seinigen auch jetzt noch nicht begreift, hat darin seinen Grund, dass die Typentheorie, welche sich begnügt, die chemischen Verbindungen nach gemachten Schablonen zu formuliren und künstlich zu classificiren, und welche sich dabei zu sehr an der Oberfläche der Erscheinungen hält, zur Erkennung des innern physiologischen Zusammenhanges derselben nicht die Schlüssel bietet.“

„Wie sehr auch Friedel diese Schlüssel fehlen, davon giebt seine Argumentation der Behauptung, es habe meiner theoretischen Idee nicht bedurft, den deutlichsten Beweis. Jenes Resultat, so argumentirte Friedel, liess sich voraussehen, „weil eine Verbindung, welche aus einer anderen durch Aufnahme von Wasserstoff entstanden ist, wieder in diese sich umwandeln muss, wenn nicht im Moment der Aufnahme des Wasserstoffes die Gruppierung der Atome eine totale Aenderung erfährt.“ Es giebt zweierlei Arten der Beweisführung, eine empirische und eine wissenschaftliche.“

128 Die erkenntnistheoretische Bedeutung

„Ein anderes Beispiel eigenthümlicher Argumentation giebt Friedel durch folgenden Ausspruch: „Der aus Aceton gewonnene Alkohol unterscheidet sich von den wirklichen Alkoholen nur“ — Friedel scheint zudem übersehen zu haben, dass sein Alkohol bei der Oxydation keine Säure liefert — „durch die Eigenschaften seines Aldehyds; denn das Aceton ist nichts Anderes als das Aldehyd dieses Alkoholes.“ Das heisst mit anderen Worten: Der neue Alkohol liefert gleich den wirklichen Alkoholen ein Aldehyd, nur ist dieses Aldehyd kein Aldehyd, sondern Aceton-^{*}).

Der Begriff der primären, secundären und tertiären Alkohole ist nachmals von der modernen Richtung aufgenommen worden; aber keineswegs hat man damit auch die Vorstellungen recipirt, welche zur Aufstellung dieser Begriffe führten; man hat vielmehr diese nur nach ihrer materialen Seite hin gewürdigt, die Vorstellungen aber, aus welchen sie entsprangen, entweder gar nicht beachtet oder doch so corrumpt, dass sie in ihrer modernisirten Formulirung kaum mehr erkennbar sind. Hätte man sich den Weg klar gelegt, welcher Kolbe zu seinen Deductionen führte, so würde die Adoption derselben auch nothwendig zur Adoption der damit verknüpften Vorstellungen geführt haben. Denn wichtiger als das Wissen an sich ist die Kenntniss von den Methoden, die zum Wissen führen. Ich halte es deshalb für angemessen, auf die formale, erkenntnistheoretische Seite dieser Deductionen näher einzugehen.

Die Deduction der secundären und tertiären Alkohole enthält folgende Elemente, welche durch Induction und Deduction erbracht wurden:

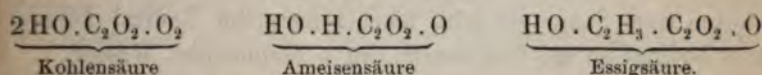
1) Die Zusammensetzung und Constitution des Kohlen-säurehydrats. Von der Zusammensetzung einer Verbindung gewinnen wir Kenntniss durch die Analyse; sie ist allein abhängig von der Erfahrung. Diese Erfahrungen werden im Sinne allgemeiner Theorien — der Äquivalent-, Atom- oder Molekulartheorie — unter Berücksichtigung der Verbindungs-

* Das chemische Laboratorium der Universität Marburg, S. 446—448.

und Zersetzungserscheinungen des betreffenden chemischen Körpers gedeutet. Bei Ermittlung der Constitution des Kohlensäurehydrats ist auch eine Hypothese im Spiele; diese Verbindung existirt nämlich nicht, aber ihre Annahme wurde von Kolbe dadurch exact begründet, dass er die Salze der Kohlensäure verglich mit anderen Salzen, deren Hydrate bekannt sind; und hieraus leitete er dann die Zusammensetzung des Kohlensäurehydrats ab. Es greifen also hier inductive, deductive und hypothetische Elemente in einander.

2) Das Substitutionsgesetz. Dieses ist ein rein empirisches; in der von Kolbe hier angewandten Fassung besagt es nichts weiter, als dass die elektronegativen Radicale einer Verbindung Aequivalent für Aequivalent durch elektropositive ersetzt werden können.

Denkt man sich nun 1 Aequivalent des extraradicalen Sauerstoffs in der Kohlensäure durch 1 Aequivalent Wasserstoff oder eines Alkoholradicales ersetzt, so erhält man die Zusammensetzung einer fetten oder aromatischen einbasischen Säure:

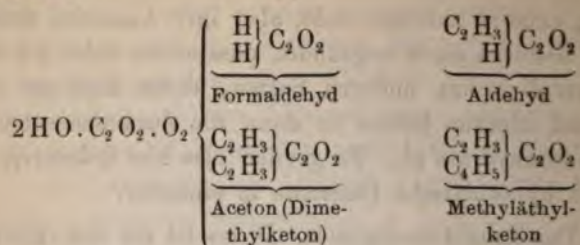


Demgemäss definiert Kolbe: Die fetten, aromatischen und verwandten einbasischen Säuren sind entstanden durch Eintritt von Wasserstoff, oder von einem Alkoholradical an die Stelle eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome*).

Wird ein zweites extraradicales Sauerstoffäquivalent durch Wasserstoff oder Alkoholradicale ersetzt, so entstehen Aldehyde und Acetone; Aldehyde, wenn die Substitution durch zwei Atome Wasserstoff, oder durch ein Atom eines Alkoholradicales und

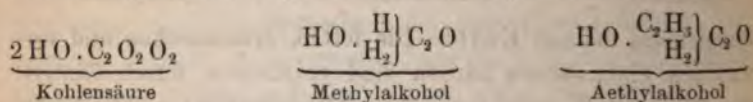
*) Kolbe hat damals den Unterschied zwischen Atom und Aequivalent noch nicht gemacht und werden letztere hier als gleichbedeutend neben einander gebraucht; richtiger ist Aequivalent bei Sauerstoff zu sagen, da ein Atom des extraradicalen Sauerstoffs = 8 ist, also nur die Hälfte von einem Atom = 16; während bei Wasserstoff und den Alkoholradicalen beide Bezeichnungen dasselbe bedeuten.

ein Atom Wasserstoff erfolgt; Acetone, wenn die Substitution durch zwei, gleichartige oder verschiedene, Alkoholradicale bewirkt wird:



Daraus ergibt sich die Definition: Acetone sind diejenigen Derivate der Kohlensäure, welche beide extraradicalen Sauerstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt enthalten; Aldehyde die, welche eins derselben durch ein Alkoholradical, das andere durch Wasserstoff oder auch beide durch Wasserstoff substituiert enthalten.

Wird ein drittes Atom Sauerstoff durch Wasserstoff oder ein Alkoholradical ersetzt, während die beiden anderen durch Wasserstoff substituiert sind, so entstehen die Alkohole; das vierte Atom Sauerstoff tritt hierbei aus dem Radical heraus und bedingt so die Gegenwart von 1 Aequivalent Wasser:



Daraus folgt die Definition: Alkohole sind die mit einem Atom Hydratwasser verbundenen Derivate der Kohlensäure, welche drei Sauerstoffatome derselben, das eine durch ein dem Wasserstoff analog functionirendes Alkoholradical, die beiden anderen durch zwei Wasserstoffatome ersetzt enthalten. Nur in dem Methylalkohol sind drei Atome Sauerstoff durch Wasserstoff substituiert.

Soweit reichten die Thatfachen, welche Kolbe logisch und genetisch mit einander verknüpfte und somit erklärte; darüber ging er nun hinaus und beschränkt die Deduction. Die Möglichkeit der experimentellen Bestätigung seiner Deductionen

er aber durchaus abhängig von den ihr zu Grunde liegenden Inductionen. Kolbe hatte erkannt, dass in jedem Alkohol zwei Wasserstoffatome fungiren, auf deren Oxydation der Uebergang der Alkohole in Aldehyde und Säuren beruht; wird es eine oxydirt, so entsteht ein Aldehyd, bei Oxydation des zweiten eine Säure; in beiden Fällen tritt eine äquivalente Menge Sauerstoff in die Verbindung ein. Kolbe legte sich an die Frage vor: wie wird sich ein Alkohol, bei dem das zweite Atom Wasserstoff, wie ein solcher, bei dem das dritte Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist, bei stattfindender Oxydation verhalten? War die Function dieser Wasserstoffatome richtig bestimmt, so konnte die Antwort nur die sein: im ersten Falle wird ein Aceton, aber keine Säure, im zweiten wird weder ein Aceton noch eine Säure gebildet werden, d. h. es ist in diesem unter den Umständen, unter welchen ein primärer Alkohol zu Aldehyd und Säure oxydirt wird, eine Oxydation überhaupt nicht möglich. Wie mitgetheilt, gaben die Reactionen die vorhergesehenen Resultate und so bestätigte die Deduction wiederum die Richtigkeit der Inductionen, auf welche jene sich stützte.

Abgesehen von dem, was diese Darlegungen für die Entwicklungsgeschichte der Chemie beweisen, haben wir noch ein weiteres, für eine realistische Erkenntnistheorie sehr wichtiges Resultat gewonnen, nämlich dass die experimentelle Bestätigung einer Deduction nur dann zu erwarten ist, wenn in ihr zu Grunde liegenden inductiven Elementen Wahrheit kommt.

Die Deductionen Kolbe's sind nach der Kant'schen Terminologie wahre „synthetische Erkenntnisse a priori“. Leider ist durch die Lehre von diesen Erkenntnissen, so wie dieselbe von Kant dargelegt wurde, eine grosse Verwirrung in der Theorie der Erkenntniss gebracht worden. Die Sache verhält sich, kurzgefasst, folgendermaassen: Wenn zwei in irgend einer Beziehung stehende Begriffe auf einander bezogen werden, so folgt nach dem Satz vom Widerspruche ein dritter neuer Begriff. Ob aber diesem neuen Begriffe eine nur formale oder

132 Die erkenntniss-theoretische Bedeutung

auch eine materiale Wahrheit zukomme, das hängt durchaus von der Beschaffenheit der zu Grunde gelegten Begriffe ab. Sind die letzteren nach den Gesetzen der formalen Logik erbracht, so hat der synthetisch erschlossene Begriff auch nur eine formale, d. i. logische Bedeutung; sind sie aber durch die inductive, d. i. reale, vom Object ausgehende Logik gebildet, so hat der so gefolgerte Begriff auch eine reale, d. i. objectiv erweis- oder deducirbare Bedeutung. Dies ist das ganze Geheimniss von der Apriorität der synthetischen Begriffe; mit der Lösung desselben fällt die gesammte idealistische Philosophie*).

Es lässt sich sehr leicht zeigen, dass Kolbe's Deductionen vom Standpunkte des typischen Systems nicht geführt werden konnten. Denn in der allgemeinen typischen Formel für die Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \frac{1}{\text{H}}\text{O}$ ist die Verschiedenheit in der Function der Wasserstoffatome, worauf die Prognose der secundären und tertiären Alkohole sich stützt, nicht ausgedrückt. Daher kam es auch, dass sie von den Vertretern dieses Systems niemals vollständig verstanden worden ist. Gleich ihren eigenen Entdeckungen hielten diese Kolbe's Deductionen für glückliche Griffe oder Speculationen, die zufällig bestätigt wurden; sie wurden überrascht, aber nicht überzeugt und wandelten die ausgetretenen Pfade weiter. Ladenburg meint: „Diese Ansichten haben ihre volle Bestätigung gefunden, wodurch Kolbe's genialer Forscherblick einen grossen Triumph feierte“**). Ich gehöre wohl zu den letzten, die Kolbe Genialität abstreiten möchten. Aber von der Genialität, die Ladenburg hier meint — seine Darlegung zeigt ja hinlänglich, wie wenig er in den Charakter derselben eingedrungen ist — habe ich Kolbe stets frei gefunden; denn diese besteht nicht in jenem zusammenhangslosen, desultorischen Denken, welches ohne

*) Die von Kant in seiner Kritik der reinen Vernunft und in den Prolegomenen gemachten principiellen Fehler werde ich in einer eigenen Schrift aufdecken.

**) Vorträge etc. S. 277.

Wahl und ohne Qual fortwährend Hypothesen erfindet, um **neu** Entdecktes zu begreifen; sie beruht vielmehr in einem **nüchternen**, streng inductiv-logischen Denken, welches, von **festen**, klar erfassten Mittelpunkten ausgehend, radienförmig **fortschreitet** und so das Hinzugekommene mit dem Begriffenen **in** leicht übersehbare Beziehung setzt.

Später werde ich zeigen, dass diese Prognosen auch aus dem zur Structurtheorie umgebildeten typischen System nicht **ableitbar** sind; wenn man gleichwohl dort ziemlich plausibel **aussehende** Structurformeln für die Alkohole hat, so lässt sich **doch** leicht beweisen, dass diese nur dürftig den Kolbe'schen **Formeln** nachconstruirt sind; dadurch sind aber diese sehr **wesentlich** entstellt oder verdorben worden. Denn für das **fortschreitende** Denken erweisen sich die Structurformeln eben **so** unbrauchbar als die typischen, wie auch die jüngsten **Er-fahrungen** satksam zeigen: nach wie vor ist es Kolbe, der die **empirisch** gefundenen Data der Structurchemiker theoretisch **deuten** muss*).

*) Vergl. Kolbe's „Kritisch-chemische Gänge“, Journ. pract. Chem. [2] Bd. 27, S. 408 — 417; 490 — 497; Bd. 28, S. 38 — 55.

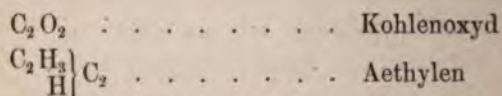
VII.

Der natürliche Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen.

(Fortsetzung und Schluss.)

Unsere Untersuchungen haben uns andauernd von der Abhandlung entfernt, deren Inhalt ich darzulegen habe; ich kehre nunmehr zu dieser Aufgabe zurück.

Die zweibasischen Alkohole, deren erstes Glied, Glycol, von Wurtz und, unabhängig von diesem, von Buff entdeckt worden ist, leitet Kolbe in folgender Weise von dem Kohlen-säurehydrat ab. Denken wir uns, dass in der Atomgruppe $C_2O_2.O_2$ die beiden extraradicalen Sauerstoffatome intact bleiben, während die beiden dem Radical angehörenden durch Wasserstoff, Methyl, Aethyl u. s. w. ersetzt werden, so resultiren die Glycole. Das Aethylen und seine Homologen werden dem-gemäss von dem Kohlenoxyd abgeleitet, in der Weise, dass für das eine Sauerstoffatom Wasserstoff, für das andere Methyl, Aethyl eintritt:



Durch erstere Deutung erklärt sich die zweibasische Natur der Glycole, durch letztere wird die Analogie des Aethylens mit dem Kohlenoxyd hervorgehoben.

Neben dem Kohlenoxyd wird noch ein sauerstoffärmeres Oxyd angenommen, nämlich das Radical C_2O ; dieses ist bald einatomig, bald dreiatomig, je nachdem es von dem Kohlen-

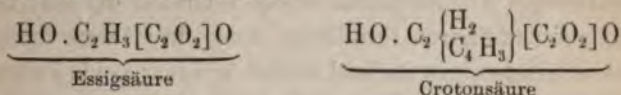
oxyd oder der Kohlensäure sich ableitet. Denkt man sich in diesem Radical den Sauerstoff durch ein positives Element z. B. Aethyl vertreten, so resultirt das abgeleitete Radical, $(C_4H_5)C_2$, welches im Lipyloxydhydrat (Glycerin), $(C_4H_5)C_2O_3$, 3 H O, dreiatomig ist. Diese Deutung von der Constitution des Glycerins, welche nach der jetzigen Schreibweise durch folgende Formel ausgedrückt würde: $(C_2H_5)C(OH)_3$, hält gegenwärtig Kolbe nicht mehr aufrecht, er betrachtet es jetzt als Dioxy-

isopropylalkohol*), $\left. \begin{array}{l} CH_2OH \\ CH_2OH \\ H \end{array} \right\} COH$; seine Deutung von der Con-

stitution der Glieder der Acrylsäurereihe wurde gleichfalls modificirt; in der uns vorliegenden Abhandlung werden sie abgeleitet von dem Kohlenoxyd, in welchem der Sauerstoff durch Methyl vertreten gedacht wird; es entsteht hierdurch das Radical Vinyl, $(C_2H_3)C_2 = C_4H_3$, vertritt dieses den Wasserstoff der Ameisensäure, so entsteht die Acrylsäure:



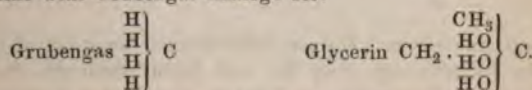
vertritt es den Wasserstoff im Alkoholradical der Essigsäure, so entsteht die Crotonsäure:



und so fort bis zur Oelsäure, welche der Palmitinsäure entspricht**):



*) Vergl. „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie“ 1883, S. 212. Eine davon abweichende Auffassung hat Kolbe früher in der Abhandlung (Ann. Chem. Bd. 150, S. 339; 1869) gegeben, wonach die Constitution des Glycerins eine dem Grubengas analoge sei:



**) Vergl. „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie“, S. 278, wo die Modification dieser Vorstellung angegeben ist.

Zur Deutung der Constitution der Bernsteinsäure supponirt Kolbe einen Complex von 2 Molekülen Kohlensäure, welcher der früheren Voraussetzung gemäss vierbasisch sein muss:

$4 \text{ H O} \cdot \left[\begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{ O}_2 \\ \text{C}_2 \text{ O}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{ O}_4$, und argumentirt nun ganz analog, wie bei Darlegung der Constitution der einbasischen Fettsäuren; die Vertretung von zwei extraradicalen Sauerstoffatomen erfolgt durch zweiatomige Radicale Aethylen, Propylen u. s. w. Die Constitution dieser Säuren erhält durch folgende Formeln einen symbolischen Ausdruck:

$2 \text{ H O} \cdot \text{C}_4 \text{ H}_4'' \left[\begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{ O}_2 \\ \text{C}_2 \text{ O}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{ O}_2$ Bernsteinsäure (Aethylendicarbonsäure)

$2 \text{ H O} \cdot \text{C}_6 \text{ H}_6'' \left[\begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{ O}_2 \\ \text{C}_2 \text{ O}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{ O}_2$ Brenzweinsäure (Propylendicarbonsäure)

$2 \text{ H O} \cdot \text{C}_8 \text{ H}_8'' \left[\begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{ O}_2 \\ \text{C}_2 \text{ O}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{ O}_2$ Adipinsäure (Butylendicarbonsäure)

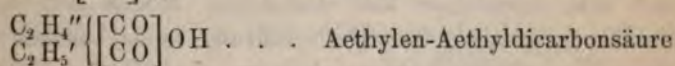
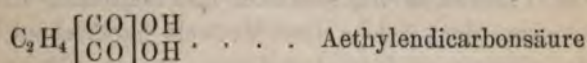
u. s. f.

Kolbe war damals ferner der Ansicht, dass aus zwei Molekülen Kohlensäure auch dreibasische Säuren deriviren könnten, wenn nur ein extraradicales Sauerstoffatom durch ein einatomiges Alkoholradical würde vertreten werden; ferner, dass einbasische Säuren resultirten, wenn drei Atome desselben durch ein dreiatomiges Radical ersetzt würden; beide Prognosen haben bis jetzt — und dies dürfte auch für später gelten — keine experimentelle Bestätigung gefunden. Kolbe hat aber den Punkt im Auge behalten und ursächlich die Unmöglichkeit der Existenz solcher Säuren durch eine Deutung erklärt, welche ihn zur Constitution des Benzols führte *). Als eine weitere werthvolle Frucht dieses Irrthums**) dürfte es auch angesehen werden, dass Kolbe später zur Aufhellung der Constitution der Ricinusölsäure gelangte. Denn wenn auch

*) Vergl. in seinem „Kurzen Lehrbuch der organischen Chemie“ die allgemeinen Bemerkungen über Di- und Tricarbonsäuren, S. 301 — 305 und die über die Constitution des Benzols, besonders S. 365.

**) Dass es gerade ein Irrthum war, lässt sich nicht einmal als ausgemacht ansehen; aber wir wollen es einstweilen annehmen.

einbasische Säuren wahrscheinlich aus zwei Molekülen Kohlensäure nicht dadurch abgeleitet werden können, dass drei Atome Sauerstoff durch ein dreiatomiges Radical ersetzt werden, so doch dadurch, dass man sich ihren Platz durch ein einatomiges und ein zweiatomiges Radical eingenommen vorstellt. Und diese Auffassung macht Kolbe für die Constitution der Ricinusölsäure geltend: sie ist ihm Sebacinsäure, $C_8H_{16}'' \begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ welche an Stelle des einen Hydroxyls das Alkoholradical Octyl: C_8H_{17} enthält, und deren Zusammensetzung durch die Formel $C_8H_{16}'' \begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix} OH$ interpretirt wird. Dort*) sagt auch Kolbe, dass es dem Chemiker gelingen dürfte, in den zweibasischen Dicarbonsäuren ein Atom Hydroxyl durch ein einwerthiges Alkoholradical zu ersetzen und so einbasische Dicarbonsäuren von ähnlicher Zusammensetzung wie die Ricinusölsäure zu erzeugen, z. B. aus der zweibasischen Aethylendicarbonsäure die einbasische Aethylen-Aethyldicarbonsäure herzustellen:



$$O = 16; C = 12.$$

Es ist charakteristisch, dass Kolbe selbst dann, wenn er sich geirrt hat, den Weg zu tiefer liegenden Deutungen findet, während bei den modernen Chemikern die „Fehler forterben wie die Sünde“. Beide sich scheinbar widersprechenden Erscheinungen sind nicht schwer zu erklären: Kolbe geht von Principien aus, welche einer gesunden, umsichtigen Induction entsprungen sind, er ist ferner ein durchaus systematisch angelegter Denker, alles steht in seinem System in genau abgesteckten Beziehungen: man kann hier weder einen Punkt herausnehmen und durch einen anderen ersetzen, noch beliebig verschieben, da die Stelle, die er einnimmt, bestimmt ist durch

*) Vergl. „Lehrbuch der organischen Chemie“, S. 299.

138 Die exacte Chemie als Organismus.

die Stellung aller übrigen Punkte; dabei bleibt der Blick stets auf die Welt der Thatsachen geheftet, die Principien lösen sich nicht los von diesen und wachsen nicht nach bloss logischen Gesetzen *) aus, sondern sie bleiben in stetem Contact und werden von der Anschauung befruchtet. Es ist klar, dass so ein Organismus sich ausbilden muss, der seine Correctiven in sich trägt und Fremdes, Falsches auf natürlichem Wege ausscheidet.

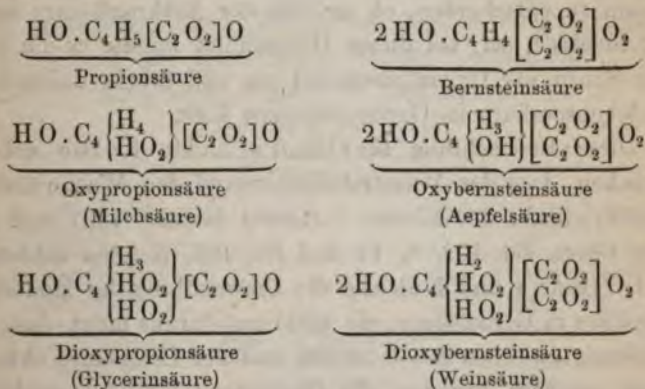
Ganz anders verhält es sich bei den modernen Chemikern; durch übereilte Inductionen sind sie zu Principien gekommen, die sich den gesammten Thatsachen gegenüber als nicht haltbar erweisen; der Schein der Einheit von Principien und Thatsachen wird nun dadurch gewahrt, dass man in dem Maasse, als diese sich mehren, Secundärhypothesen — Subreptionen, Secundärphantasmen — erfindet. Es ist klar, dass bei einem solchen Verfahren Fehler sehr leicht gemacht und gemachte Fehler sehr schwer aufgefunden und ausgemerzt werden können. Dies geht nun so lange fort, bis durch die Wucht der Thatsachen der schwanke Bau zerdrückt wird.

Diejenigen aber, welche diese Methode durchschaut haben und unternehmen, es klar darzulegen, mögen sich ja nicht einbilden, dass sie zur Herbeiführung einer solchen Krisis etwas Wesentliches beitragen können; denn die Geschichte der Wissenschaften lehrt satksam, dass die Träger und Erzeuger wissenschaftlicher Irrungen fast niemals durch Aufweisung derselben bekehrt worden sind, namentlich dann nicht, wenn sie dadurch zu Ruhm und Ansehen gelangt waren. Ein so entsetzlich realistisches Wesen ist der Mensch selbst in der Wissenschaft. Und dem gegenüber glaubt man heute noch, dass ein Kanon des Schliessens und Denkens vorhanden sei, der vor jeder Untersuchung feststehe und allen Menschen gemeinsam sei; dem gegenüber giebt es noch eine deutsche idealistische Philosophie!

*) So sagen wir noch heute; später wird man lernen zu sagen, dass nur das logisch ist, was den Thatsachen congruent gedacht ist; denn in wieweit ein Princip ausgedehnt werden darf, bestimmt weder die Logik, noch das Princip selbst, sondern bestimmen allein die Thatsachen.

Wir kehren wieder zu unserer Abhandlung zurück.

Die Aepfelsäure und Weinsäure bezieht Kolbe ebenfalls auf zwei Moleküle Kohlensäure: er betrachtet erstere als Bernsteinsäure, in welcher ein Atom, letztere als solche, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Wasserstoffhyperoxyd — als solches bezeichnete er es seiner Schreibweise entsprechend damals, heute sagen wir Hydroxyl — vertreten ist; diese Deutung war wiederum analog der für die Constitution der Milchsäure und Glycerinsäure gegebenen: erstere war als Oxypropionsäure, letztere als Dioxypropionsäure erkannt worden. Die Analogie drücken folgende Formeln aus:



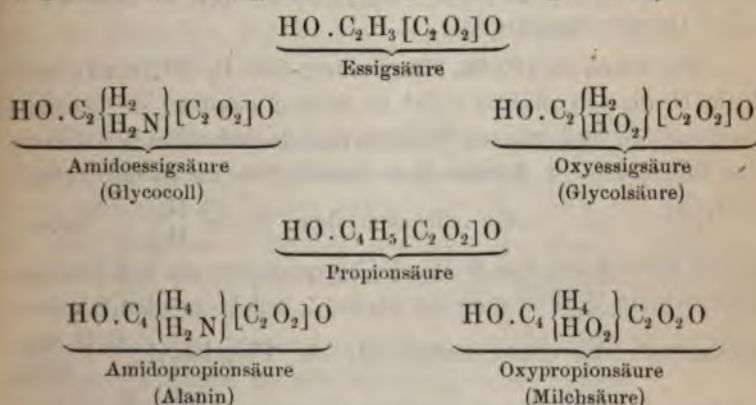
Als Kolbe diese Ansicht über die Constitution der Aepfelsäure und Weinsäure zuerst aussprach, fehlten gleichfalls die experimentellen Belege; dieselben wurden aber bald darauf von Dr. Schmitt*), dem damaligen Assistenten Kolbe's, beigebracht; diesem gelang es, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure — durch dasselbe Reagens hatte früher Lautemann die Milchsäure in Propionsäure übergeführt**) — die Reduction der beiden Säuren zu Bernsteinsäure zu bewerkstelligen.

*) Ann. Chem. Bd. 113, S. 217

**) Ann. Chem. Bd. 114, S. 106.

wie in verschiedenen anderen Punkten, auch darin überein, dass sie durch Behandeln mit salpetriger Säure drei neue Säuren ergaben, welche an Stelle des zerstörten Amids ein Atom Wasserstoff und zwei Atome Sauerstoff ($\text{HO}_2 = \text{Wasserstoffsperoxyd}$) enthielten; sie zeigten also dasselbe Verhalten, welches Gerland bereits an der Amidobenzoessäure nachgewiesen hatte.

Durch diese Beziehungen und das übrige chemische Verhalten hatte Kolbe die Gewissheit erlangt, dass die aus den Amidosäuren dargestellten Säuren in einer sehr einfachen Beziehung stehen zur Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure und Benzoessäure: sie waren daraus durch Substitution von ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Wasserstoffhyperoxyd im Alkoholradical der betreffenden Säuren entstanden. Durch folgende Formeln legte Kolbe die Beziehungen dar*):



So einfach, klar und umfassend diese Ideen waren, so war Kolbe doch darauf vorbereitet, auf Widerspruch zu stossen. In der citirten Abhandlung sagte er deshalb: „Die Annahme, dass Wasserstoffsperoxyd die Rolle eines einfachen Elementes spiele, und in einem organischen Radical den Wasserstoff substituiren soll, erscheint im ersten Augenblick so paradox und unwahrscheinlich, dass ich auf lebhaften Widerspruch gefasst

*[†] Ann. Chem. Bd. 109, S. 257; Marburger Laboratorium, S. 37—45.

bin. Ich selbst habe diese Vorstellung, als sie zuerst sich mir aufdrängte, als unzulässig wieder fallen lassen, und habe mich erst nach vielfacher reiflicher Ueberlegung überzeugen können, dass sie Anspruch auf Gültigkeit macht. Es ist schon mehrfach in der neueren Geschichte der Chemie vorgekommen, dass Ansichten, die anfangs nicht minder paradox und ungewöhnlich erschienen, als obige (z. B. die Substitution des Wasserstoffs in organischen Radicalen durch Chlor und gar durch Untersalpetersäure), nachher allgemeine Anerkennung erhalten haben, und so glaube ich, dass jene Hypothese über die Constitution der Oxyssäuren künftig wohl weniger Widerspruch erfährt, als sie im Augenblicke zu gewärtigen hat.“

Beide Voraussichten sind eingetroffen: anfänglich stieß Kolbe auf Widerspruch und später adoptirte man seine Ansicht; heute hält es jeder für selbstverständlich, dass die Milchsäure Oxypropionsäure ist.

Wir haben (S. 140, 96, 97) gesehen, dass R. Hoffmann und Kekulé die Glycolsäure nicht zu deuten wussten; sie bezogen diese auf den verdoppelten Wassertypus; dasselbe that Wurtz mit der Milchsäure; er drückte ihre Constitution durch die Formel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \bigg\} \text{O}_4$ aus, worin wir denselben Typus $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \bigg\} \text{O}_4$ haben.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf milchsauren Kalk erhielt Wurtz eine Verbindung, welche er, den falschen Ideengang consequent verfolgend, für Chlorlactyl, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \bigg\}$,

erklärte und auf zwei Moleküle Chlorwasserstoff, $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \bigg\}$, bezog.

Die aus „Chlorlactyl“ und Alkohol entstandene Verbindung bezeichnete Wurtz als Chlormilchsäureäther, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix} \bigg\} \text{O}_4$, und

die hieraus dargestellte Säure als Chlormilchsäure, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix} \bigg\} \text{O}_4$.

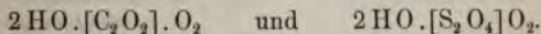
Schon beim ersten Durchgehen der Wurtz'schen Abhandlung war Kolbe überzeugt, dass das „Chlorlactyl“ nichts anderes

als Chlorpropionylchlorid, $C_4 \left\{ \begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} [C_2O_2]Cl$, sei; ferner dass der Chlormilchsäureäther von Wurtz chlorpropionsaures Aethyloxyd, $C_4H_3O.C_4 \left\{ \begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} [C_2O_2]O$, sei und dass es leicht gelingen müsse, aus diesen Verbindungen die Propionsäure selbst darzustellen *).

Den experimentellen Theil dieser Fragen zu lösen, übernahm Dr. Ulrich; er fand, dass die Reactionen genau so erfolgten, wie Kolbe vorhergesagt hatte. Aus dem angeblichen Chlorlactyl erhielt er mit Wasser Chlorpropionsäure; die Angabe von Wurtz, dass man daraus Milchsäure erhalte, zeigte sich als falsch. Die Chlorpropionsäure verwandelte Ulrich durch nascirenden Wasserstoff in Propionsäure; er fügte hinzu, dass diese Darstellungsmethode der Propionsäure so ergiebig sei und eine so reine Säure liefere, dass sie vielleicht vor allen anderen Methoden den Vorzug verdiene. Der „Chlormilchsäureäther“ Wurtz's erwies sich als chlorpropionsaures Aethyloxyd!**).

Wurtz war schliesslich genöthigt, die Richtigkeit der Kolbe'schen Argumentation zuzugestehen. Wir haben so einen weiteren Fall kennen gelernt, wie Kolbe die Resultate, die die modernen Chemiker gefunden zu haben glaubten, deutete, ohne das Experiment vorher zu fragen, welches nachher alle seine Deductionen bestätigte. Wir haben uns aber damit wieder von unserer eigentlichen Aufgabe entfernt und ich bitte den Leser, sie mit mir wieder aufzunehmen.

Wir haben oben gesehen, dass die Constitution des Kohlenensäurehydrats analog der des Schwefelsäurehydrats ist; nämlich

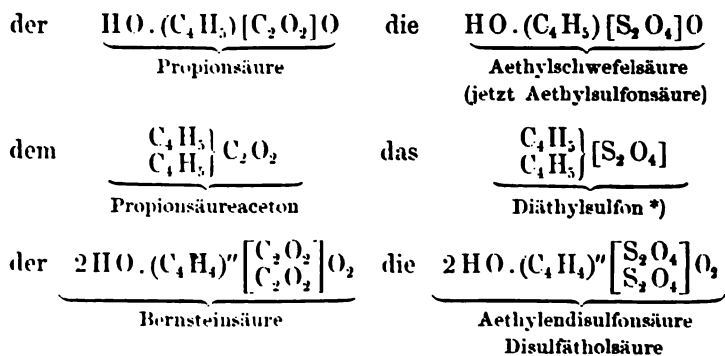


*) Ann. Chem. Bd. 109, S. 257, 1859; Marburger Laboratorium S. 37—45. In neuester Zeit hat Kolbe diese interessante Controverse wiederum beleuchtet in seiner Schrift: „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie.“ (Besonderer Abdruck aus dem Journal für praktische Chemie S. 15—19.) 1881.

**) Ann. Chem. Bd. 109, S. 268.

144 Parallelismus der Carbon- und Sulfonsäuren.

Ich mache darauf aufmerksam, dass das plus von zwei Atomen Sauerstoff in dem Radical der Schwefelsäure Kolbe's Blick nicht trübte; ich bin nämlich der Ansicht, dass die damalige Theorie der multiplen und gemischten Typen keine Ahnung von dem Parallelismus hatte, der zwischen den von der Kohlensäure und den der Schwefelsäure sich ableitenden Verbindungen besteht. Der Leser wird mir beipflichten, wenn er sich erinnert, welche Widersprüche wir schon in der Eintheilung der Elemente in ein-, zweiatomige u. s. w. erkannten. Wir fanden dort, dass die Elemente, welche durch den Begriff der Klasse vereint waren, oft eine viel grössere Verschiedenheit aufwiesen, als die, welche durch denselben Begriff getrennt wurden. Auf den uns jetzt vorliegenden Fall bezogen, lautet die Frage so: wie hätte die typische Richtung eine Analogie in den von der Kohlensäure und den von der Schwefelsäure sich ableitenden Verbindungen zu erkennen vermocht, wenn der Kohlenstoff vier-, der Schwefel sechsatomig ist? Die Antwort lautet: Niemals! Diese Analogie gestaltet sich aber nach Kolbe sehr einfach; es entspricht nämlich:



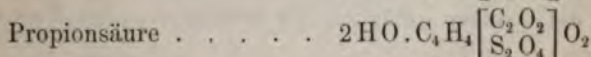
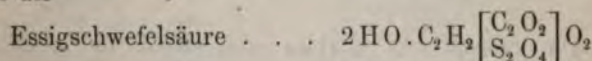
*) Diese Bezeichnungen scheinen von v. Oefele, der auf Kolbe's Veranlassung den Gegenstand experimentell bearbeitete (Ann. Chem. Bd. 132. S. 86) herzurühren; das Diäthylsulfon hat Kolbe prognosticirt und Oefele hat es entdeckt. Eine noch bündigere Definition von diesen Verbindungen hat Kolbe in der Einleitung seines Lehrbuches der organischen Chemie gegeben S. 26.

Parallelismus der Carbon- und Sulfonsäuren. 145

| | | | |
|-----|--|-----|--|
| dem | $\frac{\text{C}_{12}\text{H}_5}{\text{C}_{12}\text{H}_5}[\text{C}_2\text{O}_2]$ | das | $\frac{\text{C}_{12}\text{H}_5}{\text{C}_{12}\text{H}_5}[\text{S}_2\text{O}_4]$ |
| | Benzoessäureaceton | | Sulfonbenzid (Diphenylsulfon) |
| der | $\text{H O} \cdot \text{C}_4 \left\{ \frac{\text{H}_4}{\text{Cl}} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2] \text{O}$ | die | $\text{H O} \cdot \text{C}_4 \left\{ \frac{\text{H}_4}{\text{Cl}} \right\} [\text{S}_2\text{O}_4] \text{O}$ |
| | Chlorpropionsäure | | Chloräthylschwefelsäure |
| der | $\text{H O} \cdot \text{C}_4 \left\{ \frac{\text{H}_4}{\text{H}_2\text{N}} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2] \text{O}$ | die | $\text{H O} \cdot \text{C}_4 \left\{ \frac{\text{H}_4}{\text{H}_2\text{N}} \right\} [\text{S}_2\text{O}_4] \text{O}$ |
| | Amidopropionsäure (Alanin) | | Amidoäthylschwefelsäure (Taurin) |
| der | $\text{H O} \cdot \text{C}_4 \left\{ \frac{\text{H}_4}{\text{H O}_2} \right\} \text{C}_2\text{O}_2\text{O}$ | die | $\text{H O} \cdot \text{C}_4 \left\{ \frac{\text{H}_4}{\text{H O}_2} \right\} [\text{S}_2\text{O}_4] \text{O}$ |
| | Oxypropionsäure | | Oxyäthylschwefelsäure (Oxyäthylsulfonsäure, Isäthionsäure) |

Auch hier stellt Kolbe neue Verbindungen in Aussicht, indem er die Constitution der von den Sulfonsäuren sich ableitenden Aldehyde und Alkohole angiebt*).

Durch die Annahme, dass in den beiden Doppelradicalen $\left[\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{O}_4 \end{smallmatrix} \right]$ und $\left[\begin{smallmatrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{S}_2\text{O}_4 \end{smallmatrix} \right]$ eine gegenseitige Ersetzung stattfinden könne, gelangt Kolbe zur Deutung der Constitution derjenigen Säuren, welche man erhält, wenn man die Essigsäure und ihre Homologen mit Schwefelsäure behandelt; er formulirt demgemäss die



u. s. f.

Wir haben nun den letzten Theil unserer Abhandlung, welcher die Constitution der organischen Verbindungen der Stickstoffgruppe darlegt, erreicht.

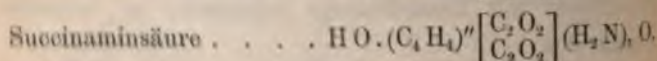
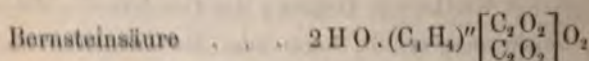
Wenn aus Essigsäure und Ammoniak Acetamid werde, so seien bezüglich der Zusammensetzungsweise dieses Products

*) Von diesen prognosticirten Verbindungen sind jetzt einige Glieder der Aldehydreihe, die sogen. Sulfinsäuren, entdeckt; vergl. Kolbe, „Kurzes Lehrbuch etc.“, S. 609.

zwei Fälle möglich. Entweder bleibe der Typus Kohlensäure, von dem die Essigsäure abstamme, erhalten, oder derselbe gehe in dem des Ammoniaks unter, und es prädominiere dass in Acetamid der Typus Ammoniak. Erstere Vorstellung liegt in der Formel: $C_2H_3(C_2O_2)Ad$ ($Ad = NH_2$) ausgesprochen; denn diese drücke aus, dass die Verbindung eine ähnliche Zusammensetzung habe, wie das Acetoxychlorid: $C_2H_3(C_2O_2)Cl$. Der zweiten Auffassung gemäss würde die Formel: $C_2H_3[C_2O_2]_{H_2}N$

die Zusammensetzungsweise des Amids ausdrücken. Diese letztere Betrachtung sei als die richtige allgemein anerkannt.

Auders aber verhalte es sich mit dem Uebergange der zweibasischen Säuren in die Aminsäuren; bei diesen sei angeseheinlich der Typus Ammoniak in dem der Säure aufgegangen. Die Succinaminsäure habe nicht die Zusammensetzungsweise des Ammoniaks oder des Ammoniumoxydhydrats, sondern die der Bernsteinsäure, sie sei aus dieser einfach durch Austausch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome gegen ein Atom Amid hervorgegangen und darum nicht mehr wie jene zweibasisch, sondern einbasisch:



Hieran knüpft nun Kolbe eine Kritik der Auffassung, welche die Typiker bezüglich der Constitution der Aminsäuren vertraten; er sagt:

„Viele Chemiker betrachten die Succinaminsäure nach der Formel: $(C_4H_4O_4)''\left[\begin{smallmatrix} H_2N \\ H \end{smallmatrix}\right]O$ zusammengesetzt, welche gleich-

bedeutend ist mit dem Ausdruck: $[C_4H_4O_4]''_{H_2}NO.HO$, d. h. als eine vom Ammoniumoxydhydrat derivirende Verbindung, welche an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff des Ammoniaks das zweiatomige Radical $C_4H_4O_4$ enthält. Diese Betrachtung lässt, meine ich, unerklärt, weshalb die zweibasischen

und nicht auch die einbasischen Säuren Aminsäuren geben, weshalb z. B. nicht eine Aminsäure existirt von der Zu-

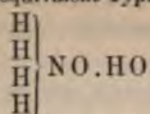
sammensetzung: $\left. \begin{matrix} (C_4H_3O_2)' \\ (C_4H_3O_2)' \\ H_2 \end{matrix} \right\} NO.HO$, die von der Succinamin-

säure nur darin verschieden sein würde, dass sie zwei Atome des einatomigen Acetoxyls an der Stelle des zweiatomigen Succinyls enthielte. In einer Note von 1865 kommt Kolbe nochmals auf diesen Punkt zurück, indem er sagt: „Diese Frage ist von den Vertretern der Typentheorie unbeantwortet geblieben. Ich halte jenen Einwand für eins der schlagendsten Argumente gegen die obige Auffassung der überhaupt meist nach äusseren Eigenschaften classificirenden Typentheorie.“

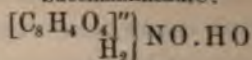
Dieser Einwurf Kolbe's ist formell, wenigstens gegen Kekulé's Auffassung, nicht zutreffend. Denn dieser hatte aus Gründen, welche wir S. 97 — 102 kennen gelernt haben, Chlorammonium und Ammoniumoxydhydrat, einen constant dreiwertigen Stickstoff supponirend, zu den „additionellen“ Verbindungen gerechnet. In Folge dessen leiteten die Typiker die Aminsäuren aus dem gemischten Typus Ammoniak und Wasser in der Weise ab, dass sie sich vorstellten, das zweiatomige Radical der Aminsäuren vertrete zwei Atome Wasserstoff, von denen das eine dem Ammoniak, das andere dem Wasser angehöre; so wurde das Radical zur Ursache des Zusammenhaltes der zwei Typen. Vergleicht man die typische Aequivalentformel Kolbe's mit der typischen Molecularformel, so versteht man, dass die Nichtexistenz von Aminsäuren mit einbasischen Säureradicalen mit einem Grund abgab, das Atomgewicht des Sauerstoffs als noch einmal so gross anzunehmen, als es bisher nach Gmelin und Wollaston geschehen. Man kam so, wie wir früher sahen, wieder auf die Schreibweise Berzelius' zurück, hatte aber den verhängnissvollen Doppelstrich überwunden *):

*) Vergl. Heft II, S. 112 — 115

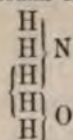
Aequivalent-Typus:



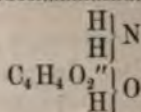
Succinaminsäure:



Molecular-Typus:



Succinaminsäure:



Fasst man aber in das Auge, dass die Annahme von additionellen Verbindungen eine bloss erschlichene ist, wie S. 103 bis 109 gezeigt wurde, so ist der Einwurf Kolbe's materiell — und das ist die Hauptsache — völlig begründet. Eine weitere Absurdität in dem Verfahren der Typiker liegt in Folgendem. Wenn nämlich die Classificationsprincipien der Typiker mehr als die Oberfläche der Erscheinungen berührten, wenn sie etwas Näheres aussagten über das Wesen der Elemente, wenn sie geschöpft wären aus ihrer Gesamtnatur, so könnte eine Verbindung, welche dem basischen Ammoniumhydroxyd zuzuzählen ist, nie und nimmermehr den Charakter einer Säure haben*). Das Verdienst der modernen Chemie ist, dass sie die Zahlenverhältnisse, in welchen die Elemente und die Verbindungen in Reaction treten, nach der Avogadro'schen Theorie feststellte und dies mit einer Consequenz durchführte, welche leider Berzelius nicht beobachtete. Aber ein weiteres wissenschaftliches Moment hat sie nicht aufgefunden; ja sie hat insofern, als sie das Unvereinbarste durch den Mechanismus der Typen vereinte, entschieden schädlich gewirkt. Die Philosophie der Zahlen wird überhaupt und wurde insbesondere von den französischen Chemikern überschätzt. Denn durch den Begriff

*) Ich bitte den Leser die auf S. 145 reproducirte Darlegung Kolbe's über denselben Gegenstand zu vergleichen: Kolbe hebt sofort hervor, dass man eine Aminsäure nicht auf den Typus Ammoniumoxydhydrat beziehen darf, eben weil sie eine Säure, dieses aber eine Basis ist. Welches Verständniss, welche Umsicht bekundet Kolbe in allen seinen, welche Oberflächlichkeit die modernen Chemiker in allen ihren Deductionen!

der Zahl kann das Widersprechendste vereint werden; ein Haus und ein Mensch können als zwei Dinge zusammengefasst werden. Der Zahlbegriff ist also viel zu weit und deshalb leer, inhaltslos; er muss demgemäss sich erst mit realen Factoren schwängern, wenn er für die Wissenschaft sich fruchtbar erweisen soll. Dies ist der endgültige Standpunkt, von dem aus die moderne Chemie beurtheilt werden muss und diesen nimmt auch Kolbe ein in seiner ausgezeichneten Abhandlung: „Ueber die realen Typen der organischen Chemie*)." Dort sagt er:

„Die Typentheorie betrachtet es als eine Hauptaufgabe, die chemischen Verbindungen zu classificiren, und verfährt dabei, indem sie alle Verbindungen nach äusseren Merkmalen und dem allgemeinen chemischen Verhalten in drei Hauptclassen eintheilt, ohne die innere Constitution derselben zu beachten, ähnlich, wie wenn ein Zoolog die Thierwelt nach vier Typen classificiren und etwa zu dem einen Typus diejenigen Thiere zählen wollte, welche zwei Füsse haben, zu dem zweiten Typus die mit vier Füßen, zu dem dritten die, welche mehr als vier Füße, und zu dem vierten die, welche keine Füße haben.

„Dieser Vergleich scheint zu übertreiben, und doch fällt er bei genauer Berücksichtigung der Verhältnisse noch zu Ungunsten der Typentheorie aus. Die drei Typen Wasserstoff, Wasser und Ammoniak sind im Grunde nichts anderes, als formale Repräsentanten der Verbindungen einatomiger, zweiatomiger und dreiatomiger Radicale, sie reichen noch dazu nicht einmal aus, um alle organischen Verbindungen in diesen drei Classen unterzubringen. Man hat ihnen deshalb später noch eine Menge gemischter Typen zugesellt, und da man den Vorstellungen über die Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen keinen realen Werth beilegte, auch die symbolischen Ausdrücke dieser Vorstellungen, die chemischen Formeln, als sogenannte Umsetzungs- oder Bequemlichkeitsformeln bloss dazu benutzte, die Beziehungen einer Substanz

*) „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg“, S. 515.

zu anderen Körpern möglichst deutlich in die Augen springen zu lassen, so ist man dahin gekommen und hat sich gewöhnt, es als etwas sich von selbst Verstehendes anzusehen, dass ein Körper bald dem einen, bald dem anderen Typus zugerechnet wird, je nachdem es die Bequemlichkeit mit sich bringt.“

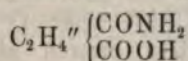
Ich habe früher (S. 58, 59) dargelegt, dass Berzelius bei Ermittlung der Atomgewichte der Elemente von Betrachtungen ausging, die gleichsam als Prototypen der nachmaligen Typentheorie angesehen werden können. Kolbe und Frankland haben die typische Auffassung noch weiter ausgedehnt. Es ist also formell nicht unberechtigt, wenn die Typiker Kolbe entgegenhalten, dass er ja selbst Typen aufgestellt habe. Wenn jene aber meinen, dass zwischen den Typen Kolbe's und den ihrigen kein wesentlicher Unterschied bestehe, so befinden sie sich im Irrthume. In der soeben citirten Abhandlung hat Kolbe seinen und Frankland's Standpunkt scharf präcisirt; er sagt:

„Abgesehen davon, dass ich ausser dem Typus Kohlensäure noch zahlreiche andere, z. B. den Typus, $C_2O_2.S_2O_4.S_2O_6$, u. a. m. annehme, so herrscht auch an und für sich zwischen meinen Typen und den der Typentheorie eine Grundverschiedenheit, und diese besteht eben darin, dass meine Typen reale, die der Typentheorie aber formale Repräsentanten der organischen Verbindungen sind. Ein im Sinne der Typentheorie auf den Typus Wasser zu beruhender Körper braucht weder Wasserstoff noch Sauerstoff, als keinen einzigen Bestandtheil der typischen Verbindung zu enthalten, und gleichfalls zählt die Typentheorie dem Ammoniaktypus Verbindungen zu, welche nicht nur die typischen Wasserstoffatome, sondern auch den Sauerstoff durch andere Radikale ersetzt enthalten.“

Die verschiedene Auffassung der Constitution der Ammoniakverbindungen ist leicht zu erklären. Wenn man eine Betrachtung der Ammoniakverbindungen anstellt, so findet man hierin keine Analogie mit anderen, in welcher das Sauerstoffatom durch

wenn ich für die classische Richtung darthue, dass sie in ihren Speculationen von den Thatsachen getragen wird, so weise ich eben damit nach, dass sie die einzig rationelle Methode befolgt, welche zu unanfechtbaren Wahrheiten führt. Andererseits wüsste ich an der modernen Richtung nichts weiter zu tadeln, als dass ihre Methode irrationell ist; sie enthält vorwiegend formale, scholastische Principien.

Oben habe ich die Behauptung ausgesprochen, dass die sogenannte Theorie der Structur in vielen Fällen Kolbe nach-construirt. Es liegt nur zu nahe — wenn ich auch damit späteren Darlegungen vorgreife — dies in Bezug auf die Aminsäuren zu erweisen. Kolbe hat hierin seine Ansichten nicht geändert; nur nimmt er für den Sauerstoff und Kohlenstoff u. a. jetzt ein doppelt so hohes Atomgewicht an als früher; er drückt demgemäss die Constitution — beispielsweise die der Succinaminsäure — durch die Formel aus:



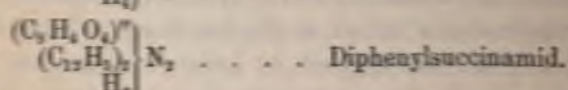
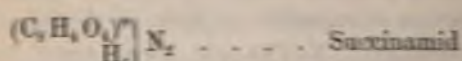
und definiert die Succinaminsäure als Bernsteinsäure, welche an Stelle eines Atoms Hydroxyl ein Atom Amid enthält; diese Definition ist, wenn man den Unterschied, der aus der Verschiedenheit der angenommenen Atomgrössen stammt, unberücksichtigt lässt, vollkommen identisch mit der oben gegebenen. Bei den heutigen Structurchemikern ist der Ammoniumoxydhydrat-Typus verschwunden und sie drücken die Constitution der Succinaminsäure durch eine Formel aus, welche, bis auf den Unterschied in den Atomgrössen und eine structur-theoretische Feinheit, wiederum identisch ist mit der, welche Kolbe schon vor 22 Jahren gegeben*). Ich nehme

*) So finden sich z. B. bei Wislicenus für die Oxaminsäure und Succinaminsäure folgende Formeln: $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$,

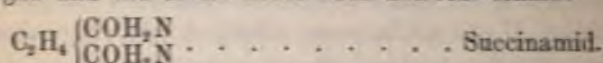
Definitionen aber habe ich nicht finden können; ob dergleichen die Structurchemiker überhaupt nicht für nothwendig halten, oder ob sie sie nicht geben, um ihre Anleihen bei Kolbe nicht allzu auffällig zu machen, das will ich unentschieden lassen.

die Darlegung des Inhalts der damals geschriebenen Abhandlung wieder auf.

Fasse man den chemischen Charakter der von den mehrbasischen Säuren abstammenden Amide ins Auge, so könnte man nicht im Zweifel sein, dass diese im Gegensatz zu den zugehörigen Aminsäuren dem Typus Ammoniak angehören. Durch den Austausch sämtlicher extraradicaler Sauerstoffatome gegen die Elemente von eben so vielen Atomen Amid gehe demnach der ursprüngliche Säuretypus in den Ammoniaktypus unter:



Sehen wir von der typischen Schreibweise ab und halten wir uns an das, was in Worten ausgedrückt ist, nämlich, dass die von den mehrbasischen Säuren abstammenden Amide sämtliche extraradicalen Sauerstoffatome gegen die Elemente von eben so vielen Atomen Amid enthalten, so besteht ebenfalls kein Unterschied zwischen der Deutung, die Kolbe damals gab und wie er sie heute noch aufrecht erhält:

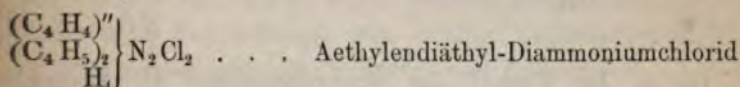
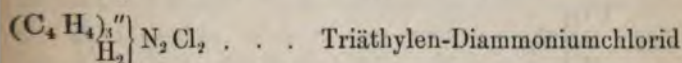
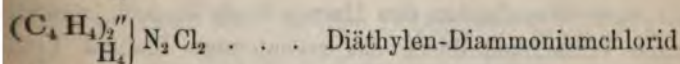
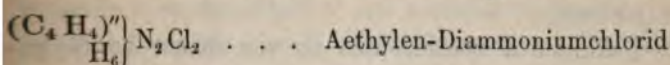


(Kurzes Lehrb. d. organ. Chem. S. 312.)

Die Deutung der Polycarbon- und Sulfonsäuren giebt Kolbe wiederum den Schlüssel zur Deutung der Polyamide; er sagt:

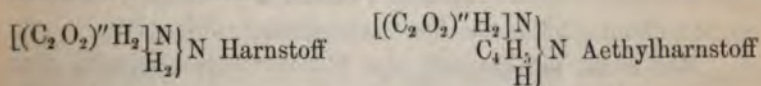
„Gleichwie mehrere Atome Kohlensäure oder Schwefelsäure in Folge von Substitutionen extraradicaler Sauerstoffatome durch zwei- oder dreiatomige Radicale sich zusammenlegen und damit mehrbasische Säuren erzeugen, so entstehen unter ähnlichen Verhältnissen durch Verschmelzen mehrerer Ammoniakatome die bekannten Di- und Triamine. Viele derselben, namentlich diejenigen, welche sauerstoffhaltige Säureradiale an der Stelle von Wasserstoffatomen enthalten, sind indifferente

Körper. Diejenigen aber, welche fähig sind, sich mit Wasserstoffsäuren zu Salzen oder mit den Elementen des Wassers zu basischen Oxyden zu vereinigen, nehmen, wie sich voraussehen lässt, von den Wasserstoffsäuren und Wasser je zwei Atome auf. Zu den resultirenden Verbindungen dieser Art gehören:

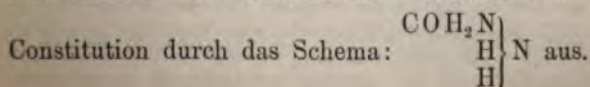


u. s. f."

So wenig es unter den von zwei Atomen Kohlensäure derivirenden Säuren, die durch Austausch von zwei extraradi- calen Sauerstoffatomen gegen ein zweiatomiges Radical ent- standen sind, eine gebe, die nicht zweibasisch ist, ebenso wenig sei ein Grund zu der Annahme vorhanden, dass neben den von zwei Atomen Ammoniak derivirenden zweiatomigen Ver- bindungen nur solche existiren, deren Ammonium einatomig sind. Aus diesem Grunde theilt Kolbe die Ansicht nicht, dass die Harnstoffe, das Melanilin und andere zwei Atome Stickstoff enthaltende Ammoniake wahre Diamine seien; er spricht sie als Monamine an, worin eins der primären Wasserstoffatome durch ein Ammonium substituirt ist:

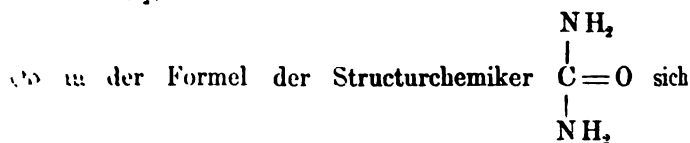
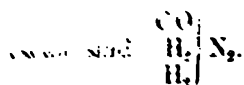


Heute definirt Kolbe die Harnstoffe als Ammoniake, welche an Stelle von einem Atom Wasserstoff des Ammoniaks das Radical der Carbaminsäure enthalten und drückt die



Wer dieses mit dem Vorhergehenden vergleicht, ohne die begriffliche Formulierung zu beachten, der könnte leicht beide Formeln für identisch halten; das sind sie aber nicht; über die Gründe seiner Meinungsänderung, an welcher Volhard Theil hat, giebt Kolbe in einer Abhandlung aus dem Jahre 1867¹⁾ Aufschluss.

Beide Definitionen weichen aber ab von denen der Typiker. Diese betrachteten den Harnstoff als Diamid, worin zwei Wasserstoff durch das zweiatomige Radical CO



Kolbe's Ansicht von der Constitution des Harnstoffs ausgedrückt findet, darüber befinde ich mich im Unklaren, denn bei der socialdemokratischen Gleichheit und Freiheit, unter welcher die Glieder einer Structurformel schmachten, ist es eben nicht möglich zu entscheiden, welches Glied den Charakter bestimmt. Ist es gestattet, die beiden Stickstoffatome als das Haupt der Verbindung anzusehen, so haben wir die alte typische Formel wieder; ist aber CO mit einem NH₂ der eine Complex und das zweite Amid das Haupt der Verbindung, so haben wir die Kolbe'sche Interpretation. Dafür, dass z. B. Wislizenus diese mit seiner Formel verbindet, möchte ich noch den weiteren Umstand geltend machen, dass er den Harnstoff in bedenkliche Nähe mit der Carbaminsäure bringt**).

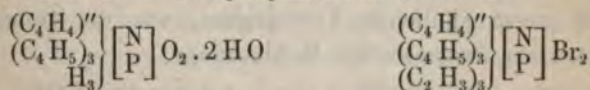
Man sieht, die Formeln der Structurchemie athmen eine gewisse Vielseitigkeit und geben Veranlassung zu sehr subtilen Erwägungen und das ist wohl der Grund, dass man sie

¹⁾ Annalen für Chemie, Bd. 10, S. 50.

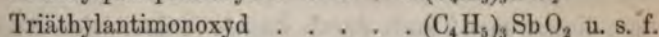
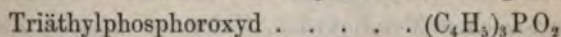
** Er trägt die Carbaminsäure die Nummer 129, der Harnstoff 130; diese örtliche Nachbarschaft auch eine wirkliche genetische angedrückt werde, das weiss ich, wie gesagt, nicht bestimmt. W. *kurzes Lehrbuch der organischen Chemie*, S. 145 u. 146.

allein sprechen lässt, während die Enträthselung des Sinns dem Leser überlassen bleibt. Ich fahre in der Darlegung des Inhalts unserer Abhandlung fort.

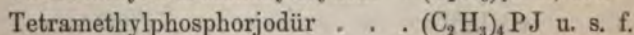
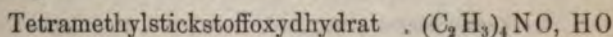
Wie aus den Doppelradicalen $\begin{bmatrix} \text{C}_2 \text{O}_2 \\ \text{C}_2 \text{O}_2 \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} \text{S}_2 \text{O}_4 \\ \text{S}_2 \text{O}_4 \end{bmatrix}$ durch gegenseitige Substitution ein neues Doppelradical entstanden gedacht werden könne, so involvire dieser Gedanke die Annahme, dass auch in dem Doppelradical $\begin{bmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{bmatrix}$ der wirklichen Diamine das eine Atom N durch ein anderes analoges Element, z. B. Phosphor, sich müsse ersetzen lassen. Wirklich habe Hofmann im Verlauf seiner genialen Forschungen über das Ammoniak Verbindungen von solcher Zusammensetzung erhalten, nämlich das Dioxydhydrat und Dibromid:



Die Körper H_3N , H_3P , H_3As und H_3Sb und ihre methylirten, äthylirten u. s. w. Abkömmlinge seien, wie das Carbonyl $[\text{C}_2\text{O}_2]$ zweiatomige Radicale und können gleich diesen sowohl zwei Atome Sauerstoff oder zwei Atome Cl u. s. w., als auch je zwei heterogene einatomige Elemente, z. B. ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, oder ein Atom Aethyl und ein Atom Jod aufnehmen. Zu den Verbindungen ersterer Art gehörten das:



Verbindungen der zweiten Art seien das:



Letztere Verbindungen liessen sich auf die Zusammensetzung der einbasischen Salpetersäure, $(\text{NO}_4)\text{O}$, Phosphorsäure, $(\text{PO}_4)\text{O}$ u. s. w. zurückführen, wenn man sich die vier intraradicalen Sauerstoffatome durch eben so viele positive Elemente ersetzt denke.

Würden in gleicher Weise die intraradicalen Sauerstoffatome der parallel laufenden Verbindungen: $(\text{NO}_2)\text{O}$, $(\text{PO}_2)\text{O}$,

156 Constitution der Organometalle.

(AsO₂)O und (SbO₂)O durch positive Radicale, z. B. Methyl oder Amyl substituirt. so resultirten die theilweise noch unbekannten Körper:

| | |
|---|--------------------|
| (C ₂ H ₅) ₂ NO | unbekannt, |
| (C ₂ H ₅) ₂ PO | unbekannt, |
| (C ₂ H ₅) ₂ AsO | Dimethylarsenoxyd, |
| (C ₁₀ H ₁₁) ₂ SbO | Diamylantimonoxyd. |

Bemerkenswerther Weise verwandele sich das Dimethylarsenoxyd durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nicht, wie man erwarten sollte, in eine dreibasische Säure, sondern in die einbasische Kakodylsäure: HO.(C₂H₅)₂(AsO₂)O. Hier treten also die beiden Sauerstoffatome in das Radical ein und es stehe demnach die Kakodylsäure zur dreibasischen Arsensäure in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die einbasische Essigsäure zur zweibasischen Kohlensäure:

| | |
|--|---|
| $\frac{2 \text{HO} \cdot [\text{C}_2\text{O}_2]\text{O}_2}{\text{Kohlensäure}}$ | $\frac{3 \text{HO} \cdot [\text{AsO}_2]\text{O}_3}{\text{Arsensäure}}$ |
| $\frac{\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)[\text{C}_2\text{O}_2]\text{O}}{\text{Essigsäure}}$ | $\frac{\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{AsO}_2]\text{O}}{\text{Kakodylsäure.}}$ |

Die organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, stünden ebenso wie obige Derivate der Kohlensäure, Schwefelsäure u. s. w. im genauesten natürlichen Zusammenhange mit den unorganischen Metalloxyden, Chloriden u. s. w. und seien aus diesen meist auch durch directe Substitution entstanden. Es derivirten

| die Verbindungen: | von dem Typus: |
|---|--------------------------------|
| (C ₄ H ₅)K | KO |
| (C ₄ H ₅) ₃ Bi | BiO ₃ |
| (C ₄ H ₅)BiO ₂ | BiO ₃ |
| (C ₄ H ₅)Hg | HgO |
| (C ₄ H ₅)Hg ₂ O | Hg ₂ O ₃ |
| u. s. w. | u. s. w. |

Kolbe schliesst seine denkwürdige Abhandlung mit den Worten:

Das Studium der Kolbe'schen Abhandlungen. 157

„Indem wir so alle organische chemische Körper auf die unorganischen Verbindungen des gemeinschaftlichen einfachsten Stammradicals zurückführen, bauen wir uns die Brücke, über welche fortschreitend wir allmählig und sicher zur richtigen Erkenntniss von der Zusammensetzungsweise auch der complicirtesten chemischen Verbindungen der organischen Natur gelangen werden, wo hingegen die Bemühungen derjenigen, welche alle jene Verbindungen allein von den vier Typen: Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak ableiten, von Verbindungen, die mit der Mehrzahl der organischen Körper auch nicht entfernt in einem natürlichen Zusammenhange stehen, bloss zu einem todten Schematismus geführt haben.“

Ich freue mich, einmal auch in der Lage zu sein, meine lebhafteste Uebereinstimmung mit Ladenburg zu constatiren, weil er sich veranlasst sieht, das Studium dieser „bedeutenden“ Abhandlung seinen Lesern anzurathen, „da sie voll genialer Ideen ist“. Ich möchte aber diesen vernünftigen und guten Vorschlag noch beträchtlich ausdehnen: ich möchte denen, welchen es wirklich ernst ist mit dem Studium der Chemie, denen, welchen sie etwas mehr ist, als die „melkende Kuh, die sie mit Butter versorgt“, dringend anempfehlen, sämtliche Abhandlungen Kolbe's fleissig zu studiren. Es ist sehr leicht, diesen Rath zu befolgen; Kolbe hat nämlich seine und seiner Schüler Abhandlungen, welche während der Jahre 1859—1872 erschienen sind*), in zwei stattliche Bände vereint; ich mache darauf um so mehr aufmerksam, als ich diese wichtige Sammlung noch nirgends erwähnt fand; ich selbst habe nur zufällig Kenntniss davon genommen, als ich einst, aber in ganz anderer Absicht, den Vieweg'schen Verlagskatalog durchlas. Nun aber höre ich den Einwurf: Ja darüber sind wir ja schon längst hinaus, wo nehmen wir die Zeit, diese Abhandlungen durchzulesen, deren Inhalt längst veraltet ist?

*) Das chemische Laboratorium der Universität Marburg von H. Kolbe. Vieweg 1865. Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig von H. Kolbe. Vieweg 1872.

158 Das Studium der Kolbe'schen Abhandlung.

Die Wissenschaft schreitet unaufhaltsam und mit Riesenschritten vorwärts; wir haben ja kaum Zeit, das Wichtigste von den modernsten Ergebnissen uns anzueignen! — Lieber Leser, das sind Redensarten, die von der Oberfläche abgeschöpft sind. Mit dem unaufhaltsamen Fortschreiten ist es nicht weit her, was man schon daran erkennen kann, dass die modernen Chemiker erst jetzt anfangen, Manches zu begreifen, was Kolbe seit 25 Jahren lehrt. Riesenschritte macht die Natur überhaupt und die wissenschaftliche Erkenntniss insbesondere nicht; und obwohl wir in dem Zeitalter der Eisenbahnen und Telegraphen leben, so ist nichts desto weniger gar manche prahlende Karosse der Gegenwart mit den mittelalterlichen Rossen der Scholastik bespannt, die ihrer Heimath zustreben.

Indess kann das der Leser vorläufig noch für meine persönliche Meinung halten, er braucht mir nichts aufs Wort zu glauben: ich habe Beweise in Bereitschaft, mit denen ich später aufwarten werde. Aber es giebt noch einen anderen Gesichtspunkt, der mich veranlasst, obigen Rath zu ertheilen und den habe ich hier im Auge. Der Geist nämlich, in dem eine Wissenschaft betrieben werden muss, wenn sie eine Wissenschaft sein soll, veraltet nicht und kann nicht veralten. Und dieser Geist ist es, der sich in den Abhandlungen Kolbe's ausspricht, wie er sich aussprach in den Arbeiten eines Berzelius, eines Liebig. Wohl erweitern und verändern sich unsere Begriffe; aber diese Erweiterung und Veränderung ist keine zufällige, sondern eine streng gesetzmässige und in diese Gesetzmässigkeit gewinnen wir einen Einblick, wenn wir den Entwicklungsgang eines Mannes studiren, dessen Denken stets ein folgerichtiges, einheitliches, abgeschlossenes ist und war. Derselbe Geist, der die Schranke des Begriffes errichtet, der uns abhält, uns in das unendliche Gebiet des Möglichen und Denkbaren zu verlieren, derselbe Geist löst auch die Schranke, wenn es an der Zeit ist. Und diesen Geist zu erfassen, darauf allein kommt es an: denn er ist der wissenschaftliche, der unpersönliche, der objective, der Gattung gemässe Geist, der Geist, der Geschichte macht und in dem sich alle wiederfinden.

denen die Interessen der Gattung und nicht die der Person heilig sind.

Bei Kolbe lernt man also Denken — Denken im Allgemeinen und chemisches Denken im Besonderen. Sein Gedankengang ist von der strengsten Logik, er baut sich gleichsam etagenförmig auf, jede Etage wird von der vorhergehenden getragen und die unterste ruht auf dem breiten, sichern Fundament der Thatsachen. Alles steht in einem organischen Zusammenhange, die chemische Natur des Phosphors wirft ein eben so klares Licht auf die organischen Verbindungen, vermittelt eben so gut den Zusammenhang der organischen mit der unorganischen Natur, wie die schwarze, unscheinbare Kohle. Da wackelt nichts, da „schlumpert“ nichts, da baumelt nichts in der Luft. „Kolbe's Arbeiten — schrieb Liebig schon vor 20 Jahren — stehen alle in einem harmonischen Zusammenhang und sind durch Theorien getragen, welche mehr Licht über den Ursprung der stickstofffreien organischen Verbindungen verbreiten, als wie irgend eine andere, die wir in der organischen Chemie besitzen“ *).

Bei Kolbe lernt man auch Deutsch schreiben und auch dies ist den Chemikern unserer Zeit sehr nothwendig. Seine Sprache ist von einer musterhaften Einfachheit und Klarheit, seine Definitionen sind von bewundernswürdiger Präcision. Sein Stil ist das directe Gegentheil von dem, der bei den modernen Chemikern Mode geworden ist. Ich berühre hier eine sehr, sehr wunde Stelle. Wer die Definitionen, Aussprüche, Beschreibungen liest, welche in jüngster Zeit Kolbe aus den Abhandlungen und Werken der verschiedensten Chemiker gesammelt und zu einer „Blumenlese“ vereinigt hat, der muss entrüstet sein über die Sprachverderbniss, von der er hier Kenntniss gewinnt. Und welche Forscher sind es, die mit solchen Unklarheiten, Verschwommenheiten, ja Albernheiten die Mittheilung ihrer oft sehr werthvollen experimentellen

*) Ann. Chem. Bd. 121, S. 163, Note; vergl. ferner „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie“ von H. Kolbe, S. 10.

Arbeiten verunzieren? Kekulé, Lossen, Wislicenus, Adolf Baeyer, E. Fischer — „die vom besten Rang und Stand in Frankreich“ sind versammelt; hier fehlt — leider — kein theures Haupt. Der prätensiöse, aërobatische, unlogische, verschwommene Stil hat seine mustergültigen Vertreter. Meine Ansicht, dass diese sogenannte moderne Chemie nichts ist als eine aufgewärmte Scholastik, sehe ich auch hier bestätigt. Denn Alles, was Schopenhauer am Stil und an der Methode der Scholastiker seiner Zeit tadelt, tadelt Kolbe am Stil und der Methode seiner chemischen Zeitgenossen. Da das Journ. f. prakt. Chem. (Bd. 23, S. 444 u. 550; Bd. 24, S. 46, 92, 184, 340, 520; Bd. 25, S. 249), in welchem Kolbe seine Blumenlese veröffentlicht, jedem Chemiker in die Hände kommt, für jeden Andern aber leicht erreichbar ist, während Schopenhauer's Aussprüche den ersteren wohl grösstentheils unbekannt sein dürften, so erlaube ich mir einige von diesen mitzutheilen:

„Der gute Stil beruht hauptsächlich darauf, dass man wirklich etwas zu sagen habe: bloss diese Kleinigkeit ist es, die den meisten Schriftstellern (lies: Chemikern) unserer Tage abgeht und dadurch Schuld ist an ihrem so schlechten Vortrage“ „Da wird, nach homöopathischer Methode, das schwache Minimum eines Gedankens mit 50 Seiten Wortschwall (setze hinzu: und chemische Formeln) diluirt und nun, mit gränzenlosem Zutrauen zur wahrhaft deutschen Geduld des Lesers, ganz gelassen Seite nach Seite so fortgeträscht. Vergebens hofft der zu dieser Lectüre verurtheilte Kopf auf eigentliche, solide, und substantielle Gedanken: er schmachtet, ja er schmachtet nach irgend einem Gedanken, wie der Reisende in der arabischen Wüste nach Wasser, und muss verschmachten.“

Nun will ich hierher setzen, was Kolbe über eine Abhandlung E. Fischer's sagt: „Im ersten Heft der diesjährigen Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft Bd. 15, S. 29 hat Fischer eine Abhandlung, oder nicht eigentlich eine Abhandlung, sondern eine Sammlung chemischer Structurrebus veröffentlicht, welche von den vier Druckseiten der Abhandlung mehr als den vierten Theil ausfüllen; und welche sich auf die

Worte: Caffein, Hydrocaffein etc. reimen sollen. Ich sage: auf die Worte: Caffein etc. und nicht auf Begriffe; denn Begriffe und chemische Gedanken sind keine darin vorhanden.“

Wir lesen bei Schopenhauer weiter:

„Nun nehme man dagegen irgend einen wirklichen Philosophen (lies: Chemiker) zur Hand, gleichviel aus welcher Zeit, aus welchem Lande, sei es Platon oder Aristoteles, Cartesius oder Hume, Malebranche oder Locke, Spinoza oder Kant (lies: Boyle oder Lavoisier, Dalton oder Berzelius, Liebig oder Bunsen, Frankland oder Kolbe): immer begegnet man einem schönen und gedankenreichen Geiste, der Erkenntniss hat und Erkenntniss wirkt, besonders aber stets redlich bemüht ist, sich mitzutheilen; daher er dem empfänglichen Leser, bei jeder Zeile, die Mühe des Lesens unmittelbar vergilt.“

„Was nun die Schreiberei unserer Philosophaster (lies: unserer modernen Chemiker) so überaus gedankenarm und dadurch marternd langweilig macht, ist zwar, im letzten Grunde, die Armuth ihres Geistes, zunächst aber dieses, dass ihr Vortrag sich durchgängig in höchst abstracten, allgemeinen und überaus weiten Begriffen bewegt, daher auch meistens nur in unbestimmten, schwankenden und verblasenen Ausdrücken einherschreitet. Zu diesem aërobatischen Gange sind sie aber genöthigt, weil sie sich hüten müssen, die Erde zu berühren, als wo sie auf das Reale, Bestimmte, Einzelne und Klare stossend, lauter gefährliche Klippen antreffen würden, an denen ihre Wort-Dreimaster scheitern könnten. Denn statt Sinne und Verstand fest und unverwandt zu richten auf die anschaulich vorliegende Welt, als auf das eigentlich und wahrhaft Gegebene, das Unverfälschte und an sich selbst dem Irrthum nicht Ausgesetzte, durch welches hindurch wir daher in das Wesen der Dinge einzudringen haben, kennen sie nichts, als nur die höchsten Abstractionen, wie Sein, Werden, Absolutes, Unendliches u. s. f. (lies: Atom, Molekül, Typus, constante Valenz, Structur), gehen schon von diesen aus und bauen daraus Systeme, deren Gehalt zuletzt auf blosse Worte

(lies: Formeln) hinaus läuft, die also eigentlich nur Seifenblasen sind, eine Weile damit zu spielen, jedoch den Boden der Realität nicht berühren können, ohne zu platzen*)."

Wenn man sich erinnert, was Kolbe in seiner Abhandlung: „Ueber die realen Typen“ sagt — ich konnte daraus nur das Wichtigste entnehmen und muss auf das Original verweisen — und nun weiter sein Urtheil über Fischer's und Baeyer's Abhandlungen hört, so fehlt, meine ich, nicht viel, um die oben aufgestellte Parallele zu rechtfertigen. Kolbe sagt:

„A. Baeyer und E. Fischer machten als Hauptaufgabe der Chemie das Auf- und Abbauen von nach den Regeln einer mechanischen Bautechnik herzustellenden Bauwerken. Diese Bauwerke sind die modernen Structurformeln; einen Sinn brauchen dieselben nicht zu haben, wenn sie nur die richtige Anzahl von Bausteinen, d. i. Atomen der bezüglichen Elemente und diese nach einem Schema regelrecht so verbunden enthalten, dass keine Affinität unbefriedigt bleibt.

„Folgendes lässt recht deutlich erkennen, wie bei E. Fischer sich Alles nur um Formeln dreht: Formeln werden begründet, die Berechtigung einer Formel wird in Frage gestellt, Formeln werden aus einem Schema abgeleitet, der Werth der Formel wird geprüft, mit ihrer Hülfe der Abbau des Caffeins schematisch dargestellt, die Formel erklärt das Verhalten einer Verbindung, eine Formel bedarf der Bestätigung durch neue Thatsachen; die Formel (des Theobromins) folgt, bei Zugrundelegung der Caffeinformel, aus...., aus was? muss der Leser errathen, etc. etc.“

*) Diese Worte Schopenhauer's sind seiner Abhandlung: „Ueber die Universitätsphilosophie“, Sämmtliche Werke Bd. 5, S. 151, entnommen; so scharf und bitter der Inhalt derselben ist, so muss ich doch ihr Studium dringend empfehlen; sie erinnert — leider! leider! — gar zu viel an unsere heutigen wissenschaftlichen Zustände.

Kolbe legt nun Fischer's Gedankensprünge dar und sagt weiter (S. 253):

„Vergeblich sucht man in diesen Sätzen nach einem fasslichen chemischen Gedanken, nach einem Ausspruch über die Zusammensetzungsweise des Caffeins, Caffolins, der Caffursäure etc., sowie darüber, von welchen einfachen zusammengesetzten Verbindungen sie sich ableiten, und wie diese Ableitung geschehen soll. Man bekommt auf diese Frage keine Antwort zu hören, sondern nur Formelbilder zu sehen, und wo Fischer einmal einen Anlauf dazu nimmt, Worte zu gebrauchen, da sind dieselben so unklar und vieldeutig, dass sie besser als Anderes die Schwäche von Fischer's chemischem Begriffsvermögen documentiren. Nur an wenigen Stellen spricht sich Fischer darüber aus, als was man den einen oder andern Körper betrachten könne, aber so undeutlich, dass der Leser den Eindruck gewinnt, Fischer sei sich selbst unklar über das, was er sagt.“

Und weiter (S. 255):

„Wie sehr hat doch Kekulé Recht, wenn er es beklagt, dass ihm die exact wissenschaftlichen Principien der Chemie*), wie er selbst sagt, gänzlich fehlen. Die Folge davon ist, dass auch seine Schüler und seiner SchülerSchüler, wie Ad. Baeyer und E. Fischer, derselben entbehren, und dass ihnen der Weg zur Erreichung der höchsten Ziele der wissenschaftlichen Chemie, das Verständniss für die Frage nach der chemischen Constitution der Verbindungen, im Sinne von Berzelius und im Geiste von Wöhler und Liebig nach dem Muster ihrer Arbeit über die Benzoylverbindungen, verschlossen ist. Sie haben nicht chemisch zu denken, sondern nur zu formuliren gelernt, und sie vermögen ihre Vorstellungen nicht mit Worten klar auszudrücken, weil ihre Vorstellungen selbst unklar und verschwommen sind. Sie können nicht correct deutsch schreiben, weil das, was sie denken, incorrect ist!“

*) Siehe Journ. f. pract. Chem. [2], Bd. 23, S. 278 und diese Schrift S. 74 u. 77.

VIII.

Das Dogma von der constanten Valenz nach Erlenmeyer.

Es ist nicht bloss im Leben, sondern auch in der Wissenschaft gut, wenn man ab und zu ein wenig Halt macht und auf den Weg prüfend zurückblickt, den man bereits zurückgelegt. Und so bitte ich den Leser, mit mir das Auge rückwärts zu wenden.

Berzelius hatte zuerst eine eigenthümliche Gruppe von Verbindungen unterschieden und durch Hervorhebung ihrer Entstehungsweise und chemischen Natur, wenn auch mit schwanken, unsicheren Linien, von den übrigen Verbindungen abgegrenzt. Für diese Gruppe gebrauchte etwas später Gerhardt das Wort gepaart — copulé —. Berzelius adoptirte diese glückliche Bezeichnung, ohne indess seiner Gruppe auch diejenigen Verbindungen beizufügen, welche Gerhardt dazu zu rechnen für angemessen hielt. Berzelius that hierin sehr gut; denn von Gerhardt wurde weiterhin der Begriff der gepaarten Verbindungen so ausgedehnt, dass, wie Strecker (vergl. S. 13 bis 15) klar nachwies, fast alle Verbindungen, insbesondere auch die Salze, zu jenen hätten gerechnet werden müssen. Worin eigentlich der Vorgang der Paarung bestand, haben aber weder Berzelius noch Gerhardt begrifflich klar auszudrücken vermocht. Gerhardt war überhaupt nicht ge-eigenschaftet, bestehende aber noch unentwickelte Anschauungen durch behutsame, objective, von der Sache allein geleitete Er-

wägungen weiter zu führen; hierzu fehlten ihm zwar nicht die geistigen — denn er war in der That hoch beanlagt —, wohl aber die sittlichen Qualitäten: denn ihm galt die Wissenschaft, wie früher das Leben, als Kampfplatz, wo die Interessen der Person ausgefochten und verherrlicht werden.

Berzelius dagegen besass alle Eigenschaften des grossen Naturforschers; ausgerüstet mit einer unerschöpflichen und unermüdlichen Arbeitskraft war sein Blick auf das Grosse und Ganze gerichtet, alle Zweige der Wissenschaft hatte er gleichmässig gepflegt und bereichert, das Auseinanderliegende war von ihm in einem logisch zusammenhängenden Lehrgebäude vereint worden, welches allgemeine Geltung besass; er war frei von jeder Selbstsucht, die, wenn sie in der wissenschaftlichen Arbeit die Führung gewinnt, das reichste Talent verwüstet. Und doch verliessen Berzelius bei der Aufstellung und allgemeinen Anwendung des Paarungsbegriffes seine lang erprobte Ein- und Umsicht. Was war der Grund? Die That- sache, dass der elektropositive Wasserstoff durch das höchst elektronegative Chlor konnte ersetzt werden, ohne dass die Natur der Verbindung wesentlich verändert wurde, war von Dumas höchst geschickt verwerthet worden, um das elektro- chemische System zu stürzen; Dumas hoffte damit, wie Kolbe treffend bemerkt, eine Hypothese zu beseitigen, an welcher er keinen Antheil hatte*). Berzelius sah nicht ohne ernste

*) Kolbe: „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie.“ In einer Anmerkung schreibt Kolbe: „Die Lectüre der classischen Arbeiten von Berzelius, Gay-Lussac, Graham, Liebig, Wöhler, Bunsen bereiten dem Leser einen Hochgenuss nicht nur durch den reichen Inhalt, sondern auch durch die Bescheidenheit und Anspruchslosigkeit, womit die genannten Gelehrten der chemischen Welt von ihren grossen Entdeckungen Kunde geben. Im unerquicklichen Gegensatze dazu steht die Weise, wie Dumas seine Entdeckung der Chloressigsäure und seine vorschnell daraus gezogenen, einseitigen, falschen Schlussfolgerungen, mit Pathos und mit einem Schwall inhaltloser Phrasen der Welt verkündete. Jenen grossen Gelehrten war und ist die Wissenschaft die Göttin, welcher sie dienen; Dumas machte sie zum Postament für sich. Mit ihm hebt das Streber- und Gründerthum in der Chemie an, welches bis in die heutige Zeit üppig fortwuchert.“

Besorgniss die Wissenschaft durch die Angriffe eines Mannes beunruhigt, dessen Absichten ihm nicht lauter erscheinen konnten, zugleich aber sah er das Werk seines Lebens, das auf den Elektrochemismus basirte Lehrgebäude, bedroht. So mischten sich bei ihm in die allgemeine Sorge um die Wissenschaft auch subjective Bedenken, so wurde er, der allezeit freie, unbefangene, objective Denker, unfrei, befangen.

Es ist Kolbe gewesen, dem es gelang, den Begriff der Paarung an der Hand der Thatsachen fester zu formuliren; seine Untersuchungen über die Trichlormethylsulfonsäure und Methylsulfonsäure, welche wir oben (S. 16 bis 22) ausführlich kennen gelernt haben, boten ihm hierzu das erste Material. Später vereinte sich mit ihm Frankland, und beider Bemühungen gelang es vermittelst des Paarungsbegriffes über die Constitution der Essigsäure und ihrer Homologen weitere und tiefere Aufschlüsse zu geben. Während Kolbe damit beschäftigt war, die Alkoholradicale aus den Fettsäuren vermittelst der Elektrolyse abzuscheiden, versuchte Frankland deren Isolirung auf einem anderen Wege: er liess auf die Jodverbindung derselben Zink einwirken. Auch diese Bemühungen waren, wie wir sahen, von dem besten Erfolge gekrönt; Kolbe entdeckte die dem Valyl und Methyl, Frankland die dem Aethyl und Amyl entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Auf dem bei letzteren Versuchen betretenen Wege weiter schreitend, erhielt Frankland eine ganze Reihe von Verbindungen der verschiedenen Metalle mit den Alkoholradicalen. Ihm folgten Lowig, Schweizer, Landolt, Cahours, Riche, Buckton, Wanklyn und Andere. Mit Hülfe dieser Thatsachen war es Frankland möglich, den Paarungsbegriff von einer drückenden Fessel zu befreien.

Kolbe hatte nämlich, hier noch ganz im Vorstellungskreise von Berzelius stehend, wiederholt hervorgehoben, dass der Paarung eine verhältnissmässig unbedeutende Einwirkung auf die Natur der gepaarten Verbindung ausse; er sehr glücklich hatte er ferner das Kalcidyl als ein gepaartes Radical interpretirt, in welchem zwei Äquivalente Methyl den Paar-

ling von einem Aequivalente Arsen ausmachen. Diese Interpretation verglich nun Frankland mit der weiteren Behauptung Kolbe's, dass dem Paarling ein nur untergeordneter Einfluss zukomme, und so gelang es seinem scharfen Auge, das Einseitige der bisherigen Paarungstheorie aufzudecken.

Da ich durch meine Darstellung nicht allein beabsichtige, ein unparteiisches Bild von dem Entwicklungsgange der Chemie zu geben, sondern noch den weiteren Zweck verfolge, Material für eine exacte Erkenntnistheorie zu liefern, so muss ich hier betonen, dass nur durch die Schärfe der Kolbe'schen Begriffsbestimmungen Frankland in die Möglichkeit versetzt wurde, nachzuweisen, dass der ursprüngliche Begriff sich nun nicht mehr mit den hinzugekommenen Thatsachen decke und demgemäss erweitert werden müsse. Es sind eben nicht Formeln, die sich, geduldig wie das Papier, hin- und herschieben lassen und schliesslich alles beweisen, was man ihnen zumuthet, mit denen Kolbe und Frankland dachten und denken, sondern streng begrenzte Begriffssphären, welche, erfüllt mit realem Inhalt, sich gemäss diesem erweitern und verändern müssen. Wer mit scharfen Begriffen arbeitet, der gleicht dem redlichen Kaufmann, der über sein Soll und Haben offenes Buch führt. Jeder, der dieses Buch zu entziffern versteht, ist in der Lage zu entscheiden, ob die Unternehmungen auf einer reellen Basis sich bewegen. Das Soll sind die Begriffe, das Haben sind die Thatsachen. Deckt sich das Soll nicht mehr mit dem Haben, so muss — *omne simile claudicat* — wird der Leser hinzufügen! — jenes diesem angepasst werden, wenn der Bankerott verhütet werden soll. Alle Meister der Wissenschaft haben es also gehalten; anders hält es das wissenschaftliche Gründerthum: es häuft Hypothesen auf Hypothesen, unklare Begriffe auf unklare Begriffe, bis endlich auch die Menge merkt, dass das Ende vor der Thür steht; denn im Verlauf der Zeit erfolgt immer mit Nothwendigkeit, was sich aus der Natur der Sache von vornherein ergeben hätte.

Wenn — folgte Frankland — die Paarung auf das Wesen der Verbindung keinen Einfluss übt, so muss das ge-

paarte Radical genau dieselben Verbindungen eingehen, wie das ungepaarte. So lange das Kakodyl den einzigen Fall einer metallhaltigen organischen Verbindung bildete, habe sich auch diese Ansicht über seine Constitution nicht bestreiten lassen, da dieselbe mit den Verbindungs- und Zersetzungerscheinungen in vollem Einklange sich befand. Aber jetzt wo man mit den Eigenschaften und Reactionen einer beträchtlichen Anzahl analoger Substanzen bekannt geworden war, zeigten sich Verhältnisse, die mindestens sehr kräftig gegen diese Ansicht sprachen, ja dieselbe als gänzlich unhaltbar aufweisen.

Man sieht, wie Frankland von den neuen Thatsachen auf den ursprünglich aufgestellten Begriff zurückging. Es Eine kann von dem Anderen nicht getrennt werden. Liegt für Frankland das Verdienst darin, dass er Kolbe's Begriffsbestimmung berichtigt, so für diesen, dass er sie aufgestellt. Denn auch der Begriff des letzteren stand nicht in der Luft, sondern war ebenfalls geschöpft aus Thatsachen und diese hatten wiederum ihren Ausgangspunkt in der von Berzelius aufgestellten Begriffsbestimmung, die zu prüfen und zu beweisen eben Kolbe unternahm; denn dieser war, wie ich (S. 35 u. 36) zeigte, schon bei Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn originellen Geistes, der das Gegebene nicht bloss zu tradiren, sondern weiterzuführen verstand. Man bemerkt, — und das möchte ich besonders betont wissen — dass es in der exacten Forschung keine Widerlegung in dem gemeinen Sinne des Wortes giebt, in dem, dass der, welcher berichtigt, Recht und der, welcher berichtigt wird, Unrecht hat. Die Wissenschaft wird immer vorwärts schreiten, aber wir verlangen, dass dies mit Bewusstsein geschehe; wir fordern, dass die Verdienste der Vorangegangenen von den Nachfolgenden nicht zertreten und verschlungen werden, sondern als die nothwendige Unterlage des eigenen Verdienstes erkannt und freiwillig aufgewiesen werden. Die Wissenschaft darf sich nicht, auch nicht auf den flüchtigen Blick hin, für immer als ein buntscheckiges Gemenge spontaner mehr oder minder geistvoller, Einfälle darstellen, sie muss immer mehr die Tendenz gewinnen in der soeben be-

zeichneten Weise vorwärts zu schreiten; denn, wie auch ihre Entwicklung sich erweise, ob in regelmässigen Spirallinien oder in unregelmässigen Curven oder in Epicyklen erfolgend: stets ist sie eine continuirliche, aber die Continuität ist den jeweiligen Trägern sehr selten ganz und manchmal nur theilweise und häufig gar nicht zum Bewusstsein gekommen.

Die Philosophie bietet für letzteren Fall bezeichnende Beispiele in grosser Anzahl. Ihre Entwicklung ist im Vergleich mit der der Naturwissenschaft eine unmethodische, incorrecte, eben weil die Continuität keine klar gewusste ist, ja manchmal ganz erloschen erscheint. Wer sollte es für möglich halten, dass einer der geist- und charaktervollsten Philosophen Deutschlands, Arthur Schopenhauer, die Philosophie Fichte's für eine „Windbeutelei“ erklärt, während Herbart offen gesteht, dass er beim Studium des Hauptwerkes des ersteren glaubte, einen fortgeschrittenen Jünger Fichte's vor sich zu haben? Die scholastischen Elemente, welche den Philosophien aller deutschen Philosophen, mit Ausnahme Ludwig Feuerbach's und seines Schülers L. Knapp's, ankleben, sind die Ursachen einer solchen Verkenennung. Und wo wir in den Naturwissenschaften auf gleiche Züge stossen, sind wir berechtigt, sie als scholastisch geartet zu bezeichnen. Wohl zeigt auch die scholastische Philosophie bei tieferem Eindringen einen nothwendigen, vernünftigen Fortgang. Und es ist eins von den grossen Verdiensten Feuerbach's, dass er in seinen historischen Arbeiten zeigte, worin der Grundcharakter der scholastischen Philosophie bestehe und wie, wenn man diesen erfasst, die Paradoxien und Anomalien sich auflösen.

Das wesentliche Moment meiner historischen Arbeiten, schreibt Feuerbach an C. Riedel, ist die Entwicklung des Mittelpunktes der dargestellten Philosophien, der sich stets auf einen einzelnen (sei es scheinbar oder wirklich) paradoxen Satz zurückführen lässt. Die Entwicklung ist aber nichts Anderes als die Enträthselung des wahren Sinnes einer Philosophie. Jede Philosophie der Vergangenheit ist für eine spätere Zeit

ein Paradoxon, eine Anomalie, ein Widerspruch mit ihrer Vernunft. Die Entwicklung hat die Aufgabe, diesen Widerspruch aufzulösen, dieses Paradoxe abzustreifen, den fremden Gedanken als einen, wenigstens unter gewissen Bedingungen, möglichen eigenen Gedanken von uns nachzuweisen.

Dies ist der Gesichtspunkt, von dem aus ich mich bemühte, die Entwicklungsgeschichte der Chemie der Gegenwart zu schreiben. Uns schwer liessen sich die beiden grossen Richtungen unterscheiden: die classische und die moderne. Den Mittelpunkt der ersteren bildet der Satz von Berzelius: die Natur der Verbindungen wird bestimmt durch die Natur ihrer Bestandtheile. Von Liebig, Wöhler, Bunsen, Kolbe, Frankland u. A. wird dieser Grundsatz aufgenommen und weiter entwickelt, alle ihre Arbeiten stehen in einem organischen Zusammenhange und tragen die Merkmale einer klar erkannten geistigen Continuität.

Erschüttert wurde dieser Grundsatz durch die Substitutionerscheinungen; nur diese berücksichtigend stellte Dumas den Gegensatz auf: die Natur einer Verbindung hängt ab von der Lagerung ihrer Bestandtheile. In seiner Entfaltung erzeugte dieser falsche Grundsatz drei Theorien: die Substitutions-, die Typen- und die Structurtheorie. Während die classische Richtung sich in steter Einheit mit dem Kreis der beobachteten Thatsachen erweist, befinden sich diese drei einander ablösenden Theorien in einem fortwährenden Widerspruch mit ihnen; die Einheit wird nur künstlich erzeugt durch Aufstellung von Secundärphantasmen. Die Continuität scheint ganz zu mangeln; der Eine widerspricht dem Andern und Jeder widerlegt sich am Ende selbst. Das Paradoxe dieser Erscheinung löst sich nur, indem wir erkennen, auf welche Weise die aus dem falschen Grundsatz sich erzeugenden Widersprüche von dem durchschlagenden Lichte der Wirklichkeit geschützt worden sind. Innerhalb der exacten Richtung werden die leitenden Principien durch Resorption der Schranken erweitert; innerhalb der unexacten werden sie gelegentlich über Bord geworfen, aber den Fundamentalirrthum einzugestehen, hat man

nicht den Muth; dieser Fundamentalirrthum ist es aber, welcher der ganzen Richtung eigenthümlich ist und so die Continuität bedingt.

Ein solcher Act der Resorption war es, den der Paarungsbegriff durch Frankland erlitt; dieser wies das Einseitige, Dogmatische darin nach; indem er dieses ausschied, das richtig Erschaute beibehielt, die neuen Thatsachen begrifflich zusammenfasste, gelangte er zur Erkenntniss der Sättigungscapacität der Grundstoffe. Kolbe hatte den Paarungsbegriff den ihm vorliegenden Thatsachen entsprechend formulirt, nun waren neue hinzugekommen, für welche er sich zu enge erwies; der Vorgang war genau der, welchen Liebig also schildert: „Am Anfang sind die Thatsachen, welche ein Begriff in sich schliesst, unbestimmt und ihrer Zahl und ihrem Umfang nach nicht bekannt, und es folgt hieraus von selbst, dass die ersten Erklärungen weder bestimmt noch begrenzt sein können, und dass sie sich in eben dem Verhältniss ändern müssen, als die Thatsachen näher ermittelt und die unbekannten Thatsachen entdeckt und in denselben eingeschlossen werden; die früheren Erklärungen sind demnach nur relativ falsch und die späteren nur darum richtiger, weil der Inhalt der Begriffe von den Dingen weiter, bestimmter und schärfer geworden ist. Dies geschieht in einer gewissen Aufeinanderfolge. Kein später entwickelter Begriff kann der Zeit nach einem früheren vorausgehen, und wenn dies geschieht, so ist er wirkungslos, weil es ihm an Inhalt mangelt*)."

Die moderne Geschichtsschreibung hat es ihren Interessen als förderlicher erachtet, dieses zwischen Frankland und Kolbe obwaltende Verhältniss einfach umzudrehen; sie feiert (vergl. S. 63 u. 64) Frankland's Abhandlung als einen Abfall von der durch Berzelius angebahnten Richtung und lässt dann Kolbe durch Frankland bekehren. Dieses Verfahren

*) Liebig in seiner Abhandlung: „Die Entwicklung der Ideen in den Naturwissenschaften.“

ist höchst tadelnswerth, weil es der Sachlage schnurstracks widerspricht; aber es ist insofern zu begreifen, als man darin dem Triebe der Selbsterhaltung folgte. Denn die Theorie der Typen war durch die Erkenntniss der Sättigungscapacität der Grundstoffe mit einem Schlage gegenstandslos geworden; die moderne Richtung sah sich plötzlich einem Fortschritte gegenübergestellt, an dem sie keinen Antheil hatte, ja der sich im Gegensatze zu ihr vollzogen. Das Schwierige lag nun darin, plausibel zu machen, dass die Typentheorie keine Verirrung, sondern die nothwendige Unterlage dieses Fortschrittes war. In der Lösung dieses an sich unlösbaren Problems hat Ladenburg, das Beispiel Kekulé's nachahmend, eine Geschicklichkeit entwickelt, der wir durch Aufdeckung des wahren Sachverhalts gerecht werden.

Indess liessen es die übrigen Vertreter mit der schlichten Anerkennung der Frankland'schen Lehre doch nicht sein Bewenden haben; obwohl sie Frankland die unverdiente Ehre erwiesen, ihn in ihren Kreis aufzunehmen, so konnten sie doch ihrer wissenschaftlichen Beklemmungen nicht vollständig Herr werden, und deshalb beschlossen sie, aus eigenen Mitteln auch etwas dazu zu thun. Diese That, die wir ganz und voll, ohne jeglichen Abzug von Spesen — die kaufmännische Gesinnung des Herrn Ladenburg theilen wir in keiner Weise*) — auf ihr Verdienstconto schreiben, bestand nun darin, dass die modernen Chemiker die Lehre von der Sättigungscapacität der Grundstoffe dogmatisirten; damit verwandelte sich die Typentheorie in die Structurtheorie.

Ich befände mich nun in ziemlicher Verlegenheit, wenn ich, lediglich auf die Aussprüche der modernen Chemiker gestützt, entscheiden sollte, wem eigentlich die Ehre gebührt, diese Dogmatisirung vorgenommen zu haben. Der Leser wird jene begreiflich finden, wenn ich ihm mittheile und nachweise, dass noch kein Structurchemiker es verstanden hat, klar und widerspruchlos auszusprechen, worin eigentlich das Wesen der

*) Vergl. hierüber Journ. f. prakt. Chem. [2] Bd. 20, S. 221.

Structurchemie bestehe. Da es Kolbe's Verdienst ist, zuerst auf diese merkwürdige Thatsache die Aufmerksamkeit gelenkt zu haben, so ist es angemessen, dass wir seine hierauf bezügliche Darlegung auch in erster Linie vernehmen.

In seiner ausgezeichneten kritisch-polemischen Schrift „Moden der modernen Chemie“*) zeigt Kolbe, dass das Wort Structur resp. chemische Constitution von den Chemikern in dem verschiedensten Sinne gebraucht wird. Er beweist dies, indem er die Aussprüche mehrerer Structurchemiker also wiedergiebt:

Butlerow: „chemische Structur, d. i. die Art und Weise der gegenseitigen chemischen Bindung der elementaren Atome in einem Molekül“.

Kekulé: „die Constitution, d. h. die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung“.

Heintz: „chemische Structur, d. i. die Beschaffenheit chemischer Verbindungen, wonach sie Elemente enthalten, die verschieden fest aneinander gekettet sind“.

Derselbe: „chemische Structur ist die Beschaffenheit der chemischen Verbindungen, welche sie vermöge der relativen Entfernung ihrer Atome von einander erlangen“.

v. Gorup-Besanez: „chemische Constitution, d. i. die Lagerung der Atome, die Gruppierung derselben in dem Molekül einer chemischen Verbindung, worüber wir aus ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Umsetzungen Anschauung gewinnen“.

Erlenmeyer: „Unter der relativen Constitution einer chemischen Verbindung verstehen wir die relative Zusammenfügungsweise der Affinivalente ihrer Elementarbestandtheile.“

Derselbe: „Constitution der Körper, d. h. die Aneinanderfügungsweise der Elementarbestandtheile der Körper.“

*) Journ. f. prakt. Chem., [2] Bd. 3, S. 241 u. w. Leipziger Laboratorium S. 527 — 551. Ich bekenne, dass diese schneidend kritische Schrift auf mich einen gewaltigen Eindruck gemacht hat; sie ermutigte mich, die Entwicklungsgeschichte der modernen Chemie zu schreiben.

Derselbe: „Constitution, d. h. die Ruhelage der Bestandtheile der Körper.“

Schützenberger endlich scheine unter chemischer Constitution der Körper die Zusammensetzungsweise zu verstehen, zu deren Ermittlung die Anwendung der Atomigkeitslehre genüge.

„Welchen Sinn — fragt Kolbe — hat nun eigentlich das Wort: chemische Constitution?“ — Und antwortet: „Jeden möglichen, zum Theil selbst unfasslichen Sinn, nur nicht den, in welchem dieses Wort von Berzelius gebraucht ist.“

Der Leser sieht zur Genüge, dass man das Princip der Structurchemie unmöglich aus den Definitionen ihrer Vertreter erkennen kann; denn unklarer, unlogischer und unfasslicher kann man nicht leicht definiren. Nehmen wir nur eine heraus und betrachten wir sie näher. Nach der von Heintz zuerst gegebenen Definition besitzen die chemischen Verbindungen eine Beschaffenheit und vermöge dieser enthalten sie Elemente!! Bis jetzt war man der Ansicht, dass irgend wie die Beschaffenheit der Verbindungen aus den Bestandtheilen ableitbar sein müsse; Heintz kehrt das Verhältniss geradezu um! Der Fehler, der hier gemacht wird, ist für Jeden — und wenn er auch noch keine Zeile, die von Chemie handelt, gelesen — klar ersichtlich. Ferner wird man zu der Ueberzeugung geführt, als ob die Ausdrücke Constitution und Structur oder Lagerung der Bestandtheile ein und denselben Gedanken ausdrücken. Der ahnungslose Schüler, der diese Ausdrücke fortwährend als gleichbedeutend neben einander gebrauchen hört, muss nothwendig annehmen, dass mit der Structurchemie auch erst die Erforschung der Constitution begonnen habe. Ganz so legt es Ladenburg, der unkritische Schüler Kekulé's, dar; in der Meinung, dass Ueberbieten soviel als Uebertreffen ist, stellt er es so hin, als ob Kekulé und Couper die ersten gewesen wären, die „wirkliche Constitutionsformeln“ geschrieben haben, während er Kolbe mitleidig, unbestreitbare Verdienste um die Erforschung der Constitution zugesteht*). Nun ist

*) Die betreffenden Stellen bei Ladenburg heissen: „Wenn Kolbe auch unbestreitbare Verdienste um die Entstehung der Constitutions-, oder

aber die Wahrheit diese: Kekulé hat zur Erforschung der Constitution fast nichts beigetragen; die Beweise für diese Behauptung liefert Kolbe in seiner Schrift: „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie“, S. 53 — 66; ferner dürfte sie begründet erscheinen durch Cap. IV u. V dieser Schrift, wo ich den Gedankengang Kekulé's analysirte, d. h. einer einfachen logischen Prüfung unterwarf. Ein Denker, als welcher sich uns Kekulé dort gezeigt hat, ist sicherlich nicht geeignet, die Wissenschaft vorwärts zu bringen. Der Antheil, welcher Couper hier zukommt und den Ladenburg durch einige Formeln von jenem begründet, lässt sich am besten beurtheilen, wenn wir Ladenburg's eigene Worte hören: „Hier (in Couper's Abhandlung) begegnen wir zum ersten Male Constitutionsformeln im heutigen Sinne des Wortes, welche aus der Erkenntniss der Atomigkeit der Elemente hervorgegangen sind.“ Das ist nun wiederum nur halb richtig; denn Couper nimmt in seiner Formel, wie auch noch Kolbe damals, den Sauerstoff = 8 an. Das Uebrige ergibt sich von selbst; Ladenburg fährt nämlich fort: „Uebrigens verdient hervorgehoben zu werden, dass die Ansichten, welche durch dieselben

wie Butlerow sagt, Structurformeln hat, so ist doch sein Antheil an der Entwicklung der Begriffe von Atomigkeit (Valenz) der Elemente und Radicale nur ein unbedeutender.“ (S. 253.) Ich dagegen meine: Kolbe hat sich die grössten Verdienste um die Ermittlung der Constitution der Verbindungen erworben; dagegen nicht die geringsten um die Entstehung von Structurformeln; er selbst hat sich hiergegen wiederholt und entschieden verwahrt; während seine Verdienste um die Entwicklung des Begriffs der Werthigkeit dem Verdienste Frankland's gleichgestellt werden müssen.

Ferner: „Diese beiden Abhandlungen von Kekulé und Couper (Kekulé: Ann. d. Chem. Bd. 106, S. 129; Couper: Compt. rend. XLVI, 1157) bilden die Grundlagen unserer Ansichten über den Aufbau der Verbindungen. Durch dieselben erhielt die organische Chemie eine neue Richtung, und sie können als das Wichtigste betrachtet werden, was auf speculativem Gebiete für unsere Wissenschaft in neuester Zeit geleistet wurde. Die Bemühungen der letzten zehn Jahre (Ladenburg's Schrift erschien schon 1869; was er aber sagt, gilt bis heute! R.) nämlich waren hauptsächlich darauf gerichtet, das Princip der Vieratomigkeit des Kohlenstoffes benutzend, zu Anschauungen über die gegenseitigen Beziehungen der sich bindenden Atome zu gelangen.“ S. 269.

über Alkohol und Essigsäure ausgesprochen sind, mit der Kolbe's zusammenfallen und dass nur in der Schreibweise Verschiedenheiten liegen.“ Das ist ein sehr merkwürdiger Passus: Couper verdankt man die ersten Constitutionsformeln, in diesen spricht er Ansichten aus, welche mit denen Kolbe's zusammenfallen. Wenn dem so ist, so ist es für Couper sehr gut. Dem ist aber nicht so; denn weder in den Ansichten noch in der Schreibweise stimmen Kolbe's Formeln mit denen Couper's überein *).

Nun weiss der Leser aber noch immer nicht, worin das Wesen der Structurchemie besteht, d. h. welche Veränderungen ihre Träger mit der Erkenntniss der Valenz vornahmen; aber er wird mich für befugt erachten, dass ich diesen dunkeln Punkt aus eigenen Mitteln erhelle. Das Neue besteht in Folgendem: man dogmatisirte die Erkenntniss von der Sättigungscapacität der einfachen Radicale, indem man sie also definirte: die Valenz ist eine absolut constante Grundeigenschaft der Elemente; den Elementen, welche wir als ein-, zwei-, drei-, vierwerthig u. s. w. ansehen, kommen in allen ihren Verbindungen nur diese ihnen von uns beigelegten Werthe zu. Dies ist das Dogma von der constanten Valenz. Das Geheimniss der Structurformeln ist Folgendes: Die Atome, aus welchen eine Verbindung sich zusammengesetzt erweist, werden durch Striche so unter einander verbunden, dass die von den Structurchemikern ihnen beigelegte Valenz für jedes Atom herauskommt. Dies ist der wahre Charakter der Structurchemie. Es ist klar, dass die Forschung nach der Constitution der Verbindungen, welche Berzelius als das höchste Ziel der Wissenschaft aufstellte, so ein „Spiel für chemische Kinder“**) wurde und daraus erklären sich nun wieder drei überraschende Thatsachen: 1) der frenetische Beifall, den diese Lehre bei der Jugend fand; 2) die üppige Frequenz, welche die chemischen Laboratorien und Hörsäle der modernen Chemiker auf-

*) Siehe die Anmerkung zu diesem Capitel.

**) So Kolbe in „Zur Entwicklung etc.“.

weisen; und 3) die verblüffende Fülle von Arbeiten, von welchen ihre „wissenschaftlichen“ Zeitschriften strotzen!

Meine Aufgabe ist es nun, meine Ansicht nach allen Seiten hin — logisch-dialektisch und an der Hand der Thatsachen — zu prüfen; und diese Prüfung muss ich mit aller Gewissenhaftigkeit vornehmen; denn von ihr hängt es ab, ob ich freventlich verleumdet oder ob ich die Wahrheit geredet habe.

Der Leser hat verschiedene Male Gelegenheit gehabt zu bemerken, dass ich mit Herrn Ladenburg in der Regel nicht übereinstimme. Zu meiner Genugthuung bin ich wieder einmal in der Lage zu zeigen, dass Ladenburg dem Dogma von der constanten Valenz eine eben so grosse Bedeutung beilegt wie ich; nur fehlt ihm die Einsicht und der Muth, die ganze Structurchemie auf dieses famose Dogma zu reduciren; das hat ihm nämlich Kekulé nicht gesagt, in dessen Lehrbuch es nur durch eine Hinterthüre hereingeschleift wird; aber die Wichtigkeit desselben erkennt Ladenburg durchaus nicht, wie folgende Stelle beweist:

„Für unsere Ansicht über den Zusammenhang der Atome im Molekül ist die Frage, ob constante oder wechselnde Atomigkeit, von entscheidender Bedeutung. Nur wenn die Valenz eine unveränderliche Eigenschaft der kleinsten Theilchen ist, gewinnen unsere Formeln die Berechtigung, die man ihnen zuschreibt. Ist dagegen die Werthigkeit eine variable Grösse, ist sie eine unbekannte Function unbekannter Bedingungen, so liegt in unserer Schreibweise und noch mehr in dem Sinne, den wir derselben beilegen, eine kaum zu rechtfertigende Willkür. Gerade von der Entscheidung, ob constante, ob veränderliche Valenz, hängt für unser heutiges System Vieles, ja fast Alles ab.“

Hierin sehen wir das Princip der Structurchemie vollständig getroffen, mit diesem steht und fällt sie. Nur wer dieses Princip zuerst mit aller Schärfe ausgesprochen hat, kann als der Gründer dieser Theorie angesehen werden. Das waren aber nicht Kekulé und Couper, sondern es war Erlenmeyer.

Die modernen Chemiker sind gewöhnt, Kekulé über Erlenmeyer zu stellen; ich halte das umgekehrte Verfahren für besser begründbar. Wer Parallelen liebt, der kann Kekulé mit Dumas, Erlenmeyer mit Laurent vergleichen. Wie jener, war Kekulé stets bereit, fremdes Verdienst sich entweder selbst anzueignen, oder so zu vertheilen, dass von dem Ruhme der wahren Träger seinem eigenen keine Gefahr drohte*). Kekulé hat ferner nirgends klar ausgesprochen, was das wahre Princip seiner Theorie ist; wiederholt spricht er zwar von dem von ihm eingeführten Begriff der „Atomigkeit“ der Elemente; aber noch Niemand hat bis jetzt den Ort zu entdecken vermocht, wo er jenen präcis definirt; aber er hat so lange versichert, ihn begründet zu haben, dass fast Alle es ihm glaubten. Kekulé brachte seine angeblichen Theorien oder Usurpationen immer Stück für Stück auf den Markt, er suchte sich immer zuerst zu vergewissern, wie sie Abgang fänden oder wie seine Aneignungen aufgenommen würden; der Erfolg erst machte ihn kühn. Er hat sich eine Anzahl von Redewendungen gesammelt, die ihm erlauben, alles zu beweisen, was ihm gut dünkt. Präcise Definitionen oder strenge Deductionen**) sind ihm fremd; wenn er eine solche nicht zu geben vermag, sagt Kolbe***), oder wenn ihm eine unbequem ist, so hilft er sich mit der Redewendung: Man sieht leicht ein; man sieht ein; es ist leicht einzusehen, es ist einleuchtend; es liegt auf der Hand u. s. w. Der Leser hat bei ihm freie Hand: er kann sich denken, was er will; und wenn das auch nicht gut ist für ihn, so doch für Kekulé. Eine klare,

*) Die Beweise für diese Behauptung hat Kolbe in seiner Schrift: „Zur Entwicklung“ u. s. w. gegeben und hierauf verweise ich.

**) Anders lautet das Urtheil Albert Lange's, der Kekulé eine musterhafte Klarheit nachrühmt. Vergl. Albert Lange: Geschichte des Materialismus, III. Aufl., Bd. II, S. 190. Es ist ein Jammer, wenn Philosophen von dem Schlage Lange's in der Naturforschung sich ein entscheidendes Urtheil anmaassen. Die Bedeutung Lange's als Philosophen ist in meiner Schrift: „Ludwig Feuerbach's Philosophie, die Naturforschung und die philosophische Kritik der Gegenwart“, Leipzig, Barth 1882, genügend gekennzeichnet.

***) Kolbe, l. c. S. 54.

scharfe Definition hat Kekulé niemals fertig gebracht. Ist es Unfähigkeit oder steckt noch eine andere, nicht ausgesprochene Absicht dahinter? Es ist genügend Grund vorhanden, auch das letztere anzunehmen. Ich habe oben die Methode scharfe, packende und darum auch fassbare Begriffe aufzustellen, mit der des soliden Kaufmanns verglichen, welcher über Soll und Haben gewissenhaft Buch führt. Kekulé weiss, dass seine Sache schlecht steht, aber er ist vorsichtig genug, die Beweise so sparsam und so verwickelt als möglich zu liefern.

Im wohlthuenden Gegensatze hierzu steht Erlenmeyer; dieser ist felsenfest überzeugt, dass er neue, die Wissenschaft fördernde Principien vertritt; seine Abhandlungen athmen Ueberzeugungstreue, fremde Verdienste sucht er sich nicht anzueignen und wenn er solche verkennt, so geschieht es nicht aus Absicht, sondern aus Unkenntniss. Sein Stil ist meist klar und lebendig; seine Definitionen sind oft von anscheinender Schärfe; seine Deductionen weisen bei nicht scharfem Zusehen auf Tiefe hin. Erlenmeyer hat ohne Zweifel eine philosophische Ader; doch liegt sie zu sehr an der Oberfläche und ermangelt der Reichhaltigkeit. Für ihn ist Kekulé's leicht erworbener Ruhm zur Klippe geworden; er wollte ihn nachahmen und versäumte darüber, sein schönes Talent zu vertiefen. Erlenmeyer war arglos genug, Laurent's Vorschlag, die organischen Verbindungen nach der Zahl ihrer Kohlenstoffatome zu classificiren, in seinem Lehrbuch durchzuführen*); die Folge ist gewesen, dass er praktisch die Nicht-

*) Obwohl Erlenmeyer den Beweis geliefert hat, dass eine solche Classification für ein Lehrbuch nicht durchführbar ist — für ein Lexikon ist sie vielleicht besser geeignet — so bringen doch die Chemiker diese Absurdität nicht aus dem Kopf. Den Beweis liefert Wislicenus, der in der Vorrede zur sechsten Auflage von Strecker's „Lehrbuch der organischen Chemie“ sich also vernehmen lässt: „Die consequenteste Systematik wird die organischen Verbindungen nach steigender Zahl der unter einander direct vereinigten Kohlenstoffatome ordnen. In jeder durch gleichen Kohlenstoffgehalt gegebenen Gruppe werden den betreffenden Ethanen als einfachste Abkömmlinge diejenigen Substitutionsproducte anzuschliessen sein, in welchen nur ein einziges Wasserstoffatom durch ein

ausführbarkeit dieses Vorschlags bewies, indem er es unvollendet liegen liess.

In diesem Lehrbuche ist nun auch die Erlenmeyer'sche Atom- und Valenztheorie entwickelt; ursprünglich wurde sie dargelegt in einer Reihe von Abhandlungen, die in der „Zeitschrift für Chemie“ ihre erste Veröffentlichung fanden. Ich werde mich hauptsächlich an das Lehrbuch halten.

anderes Element vertreten ist. Die weiter detaillirte Eintheilung wird sich durch die Werthigkeit dieser hinzutretenden Elemente ergeben. Hier auf würden die zweifachen Substitutionsproducte, d. h. die Derivate der Kohlenwasserstoffreste C_nH_{2n} nach der relativen Lage der beiden ersetzten Stellen, dann die dreifach substituirten Ethane — Verbindungen der Reste C_nH_{2n-1} — nach analogen Principien u. s. w. folgen.“ (S. VII.)

Die Laurent'schen Classificationsprincipien habe ich bereits dargelegt und gewürdigt (vergl. Heft II, S. 1 — 27); eine Wiederholung kann ich mir hier um so mehr ersparen, als Wislicenus seinen soeben gemachten Vorschlag mit ganz guten und haltbaren Gründen selbst widerlegt; diese will ich noch hierher setzen:

„Diese Art der Anordnung ist für das Studium der organischen Chemie ausserordentlich werthvoll, indessen mehr für den mit dem Gebiete schon ziemlich Vertrauten, als für den Anfänger. Für letzteren möchte ich die Durchführung der homologen Reihen, namentlich in den ersten Theilen eines Lehrbuches oder einer Vorlesung, nicht entbehren. Sie allein lassen die, nicht sowohl von der Häufung des Kohlenstoffs als vielmehr von der Natur und Quantität der mit ihm verbundenen Elemente abhängenden, verschiedenen Körperkategorien deutlich hervortreten. Ausserdem unterstützen sie wesentlich die erste Gedächtnissarbeit zur Bewältigung des Einzelmateri als.“ (S. VII.)

Der wahre Sinn dieser widerspruchsvollen Darlegung ist kurz der: wenn man die Principien einer wissenschaftlichen Classification — denn eine solche ist die nach den homologen Reihen — einmal gefasst hat, so schaden die einer unwissenschaftlichen — eine solche ist die nach der Zahl der Kohlenstoffatome — nicht mehr viel.

Ich frage: was ist für die einheitliche Fassung einer Wissenschaft von Vertretern zu erwarten, die, so wie hier, die grössten Widersprüche in ein und demselben Kopfe beherbergen, ohne sich dessen im geringsten bewusst zu sein?

Ich werde des Herrn Wislicenus' Verdienste um die moderne Chemie immer nur in zweiter Linie berücksichtigen können und hoffe, sie damit nicht zu unterschätzen; beabsichtigt hatte ich auch, dessen „Theorie der gemischten Typen“ (Berlin, Bosselmann, 1859) nach der Kekulé's vorzutragen; das Studium dieses confusen Schriftchens hat mir aber ein so intensives Kopfweh eingetragen, dass ich auf die Ausführung meines Vorhabens gerne Verzicht leistete.

Erlenmeyer's Ideengang ist nicht ohne Tiefe. Ganz scharf, wie vielleicht keiner vor ihm, unterscheidet er Aequivalent- und Atom-Gewicht. Die Darlegung des Begriffs Aequivalent ist ganz trefflich, nur wird einmal ein störender Rechenfehler gemacht; es wird behauptet, dass ein Aequivalent $H = \frac{1}{4}$,

$Cl = \frac{35,5}{4}$, $Na = \frac{23,05}{4}$ ist (S. 27), jedoch macht sich dieser nicht weiter geltend, und auf der anderen Seite finden sich dann die richtigen Zahlen.

Für den Kohlenstoff insbesondere zeigt Erlenmeyer, dass dessen vier Aequivalente im Sumpfgase als ein untheilbares, „chemisch-atomes“ Ganze angesehen werden müssen. Ganz hübsch ist dann weiter der Nachweis, dass im Dimethyl die Kohlenstoffatome eine chemische Bindung mit je einem ihrer „Affinivalente“ (Aequivalente) eingegangen haben, hieraus aber wird gefolgert, dass ein Affinivalent Kohlenstoff immer eine unveränderliche Gewichtsmenge ausdrücke. Diese Folgerung ist viel zu weit gehend; Erlenmeyer zieht sie aus einer einzigen Thatsache, während Hunderte der verschiedensten Thatsachen nicht genügt hätten, sie mit der Beweiskraft auszustatten, welche Erlenmeyer ihr beilegt. Hier sitzt der erste Fehler.

Ein Atomgewicht wird definirt 1) als die Summe der kleinsten Anzahl von Affinivalentgewichten, in welcher ein Element in chemische Verbindungen eintreten kann; 2) als die kleinste Menge Element, welche mit der grössten Anzahl von Aequivalenten anderer Elemente gleichzeitig chemisch verbunden werden kann. (S. 33.)

Beide Definitionen stehen mit einander im Widerspruch; eine davon muss also nothwendig unrichtig sein; thatsächlich sind sie es beide: weil beiden ein Aequivalentgewichtsbegriff zu Grunde liegt, welcher aus einer Thatsache abstrahirt wurde, die hierzu nicht annähernd das Material bot. Von da ab wird nun alles falsch.

Erlenmeyer versucht nämlich zu zeigen, dass des grossen Dalton Atomtheorie nur eine Theorie der Aequivalente ist. Und hier begeht er eine schwere Nachlässigkeit: aus seiner ganzen Beweisführung geht hervor, dass er Dalton's Werk nie in Händen gehabt hat, obwohl er es unternimmt ihn zu meistern. Seine Argumente schöpft er aus einer Reihe von oberflächlichen Lehrbüchern, an welchen unsere Literatur leider so überreich ist. Dabei übersieht Erlenmeyer ganz, dass der Atombegriff dem Aequivalentbegriff geschichtlich vorausgegangen ist; er vergisst ferner, dass es eine Zeit gegeben hat, wo man jenen ganz aufgegeben hatte und nur noch diesen festhielt; er setzt ausser Acht, dass selbst Liebig die Aequivalente für das allein Sichere hielt. „Ich zweifle aber sehr — sagte Liebig damals — ob man jemals darüber einig werden wird, durch welche Gewichtsverhältnisse die relativen Atomgewichte auszudrücken sind. Das Studium der Chemie würde unendlich erleichtert werden, wenn sich alle Chemiker entschlossen, zu den Aequivalenten zurückzukehren*)."

Der Begriff der chemischen Aequivalente wurde von Wollaston eingeführt; dieser sucht zu zeigen, wie man aus einer geringen Anzahl von Versuchen die chemischen Verhältnisszahlen berechnen und daraus auch mehrere andere folgern könne; er beschränkte sich aber hierbei nur auf diejenigen Zahlen, die er für scharf bestimmt hielt. Er nannte die bestimmte Quantität eines Stoffes, welche mit bestimmten Quantitäten anderer Stoffe sich verbindet, ein chemisches Aequivalent, die Tabelle hingegen, in welcher er mehrere solcher Aequivalente gesammelt hatte, synoptische Scala der chemischen Aequivalente; bei der Construction dieser Scala setzte er den Sauerstoff = 10. Bei seiner Arbeit hatte jedoch Wollaston, wie er selbst angab, nur die Praxis im Auge; rein theoretische Erwägungen, die Aufdeckung des Causalnexus, welche Dalton als Hauptsache erschien, leiteten ihn nicht; auf die atomistische Theorie nahm er nur in soweit Be-

*) Annalen der Chemie, Bd. 31, S. 36.

zug, als sie durch Rechnungsvortheile die Erforschung der Verbindungsverhältnisse erleichtern konnten*).

Das Vorgehen Wollaston's gewann eine weittragendere Bedeutung, als der mit vollem Recht hochberühmte Davy ähnliche Ansichten aussprach; denn dieser war der erste, welcher eine elektrochemische Theorie aufgestellt, während er seinen Ruhm als Experimentator durch die Entdeckung der Metalle der Alkalien und der erdigen Alkalien für immer begründet hatte**). Weniger speculativen Geistes als Dalton, vielleicht auch nicht ohne Besorgniss auf den steigenden Ruhm seines grossen Zeitgenossen blickend***), nannte er die relativen Gewichte, in welchen sich die Elemente verbinden, nur Verhältnisse; er sprach weder von Atomen noch von Aequivalenten. In seiner unten erwähnten Schrift sagt Davy: „Herr Higgins betrachtet das Wasser als aus einem Theil Sauerstoff gegen einen

*) Vergl. „Chemische Aequivalenten- oder Atomenlehre“ von P. T. Meissner. 1834. Bd. I, S. 58, 60 u. w. Es ist das derselbe Meissner, den Liebig einst so hart angriff. Bei aller Achtung vor Liebig's kritischem Schwert kann ich doch nicht umhin auszusprechen, dass er Meissner in vieler Beziehung Unrecht gethan hat. Das citirte Werk ist mit einer musterhaften Gründlichkeit und mit einer philosophischen Umsicht verfasst, die in einem diametralen Gegensatze stehen zu dem Leichtsinne, mit dem die Chemiker von heute über solche Fragen aburtheilen. Meissner hatte allerdings manche quere, ja verkehrte Ansicht, aber er war ein tiefsinniger und gründlicher Kopf mit trefflicher philosophischer Schulung. Obiges Werk ist, soweit meine Kenntniss reicht, das beste, was über die Atomenlehre geschrieben worden ist.

**) Siehe Heft I., S. 20 dieser Schrift.

***) Dies sage ich nicht, ohne einigermaassen berechtigt zu sein. Denn in seinem Werk „Humphry Davy's Beiträge zur Erweiterung des chemischen Theiles der Naturlehre“, übersetzt von Friedrich Wolf, Berlin 1820, welches leider ein Torso geblieben ist, werden (S. 92, 93, 94) Higgin's Verdienste um die Atomtheorie mehr als billig gegen die Dalton's hervorgehoben, welche letztere nicht einmal dargelegt werden. Wie dem auch sei, der grosse Davy war nicht frei von Neid. Dies zeigt noch mehr die Behandlung, welche er George Stephenson angedeihen liess, als dieser unabhängig, aber nach demselben Principe eine Sicherheitslampe construiert hatte; der grosse Chemiker wusste Stephenson die Priorität seiner Erfindung und alle daraus fliessenden Vortheile abzustreiten. Dieser war damals noch ein unbekannter Grubenarbeiter, ein oder zwei Jahre darauf aber stellte er die erste Locomotive fertig; Davy jedoch stand längst auf der höchsten Sprosse seines Ruhmes.

Theil Wasserstoff, und Herr Dalton als aus einem Atom von jedem dieser Elemente zusammengesetzt; allein die Lehre von den Verhältnissen, welche aus Thatsachen abgeleitet wird, macht es keineswegs nöthig, die sich verbindenden Körper als aus untheilbaren Theilchen zusammengesetzt zu denken; selbst nicht sie als stets in dem Verhältnisse von 1:1, 1:2, 1:3 u. s. v. vereinigt zu betrachten. In der Folge werden Fälle vorkommen, in welchen die Verhältnisse sehr verschieden sind; und gegenwärtig, da es uns an jedem Mittel fehlt, sowohl die relativen Zahlen, als auch die Figuren und Gewichte derjenigen Theilchen von Körpern, welche nicht in Berührung sind, zu beurtheilen, können sich unsere numerischen Ausdrücke nur allein auf die Resultate der Versuche beziehen.“ (l. c. S. 100.)

Dies sind die Erwägungen, welche Anfangs schon gegen die Atomtheorie Dalton's sich geltend machten; später wurde dieselbe bekanntlich eine Zeit lang ganz verlassen; in Deutschland wurden die Atomgewichte durch die sogenannten Gmelin'schen Aequivalentgewichte ersetzt; diese behielt man allgemein bei bis zu Ende der fünfziger Jahre. Von diesem Zeitpunkt an gewann die moderne Strömung die Ueberhand und nun fing man an, die Gerhardt'schen sogenannten neuen Atomgewichte zu gebrauchen, welche im Grunde nichts anderes waren als die ehemaligen Berzelius'schen *).

Alle diese Verhältnisse kennt entweder Erlenmeyer gar nicht, oder er setzt sie ganz ausser Acht; aber es würde dies alles zu entschuldigen sein, wenn er es nicht unternommen hätte, Dalton's Theorie zu stürzen und die seinige an die Stelle zu setzen, ohne jene auch nur studirt zu haben.

Ich gehe nun daran zu zeigen, wie Erlenmeyer seinen Gegenstand behandelt und welche Folgerungen er daraus zieht. Hören wir ihn selbst!

„Als Dalton die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass sich die chemischen Verbindungen aus constanten Gewichtsmengen

*) Vergl. hierüber meine „Entwicklung der modernen Chemie“, Heft II. S. 117 und 118.

der Elemente zusammensetzen, und daraus das Gesetz der constanten Proportionen abgeleitet hatte, da fragte er sich nach der Ursache dieser Regelmässigkeit. Seine Antwort war folgende: Jedes Element besteht aus ungemein kleinen, nicht mehr weiter theilbaren Partikelchen, aus Atomen, welche ein bestimmtes, unveränderliches Gewicht und Volumen besitzen. Wenn sich zwei Elemente chemisch mit einander verbinden, so theilen sich dieselben gegenseitig bis auf ihre Atome und diese lagern sich aneinander. Die Gewichtsmengen der verbundenen Elemente sind daher constant, weil die Gewichte ihrer Atome constant sind. — Das ist die ursprüngliche Theorie Dalton's.“ (S. 34.)

In diesen Sätzen sind zwei falsche Behauptungen ausgesprochen: 1) dass Dalton constante Proportionen unterschieden habe; 2) dass diese die ursprüngliche Theorie Dalton's bildeten. Das Wort „constante Proportion“ ist von vornherein eine unpassende, ja sinnwidrige Bezeichnung; denn sie drückt das gar nicht aus, was sie bezeichnen soll. Erlennmeyer meint nämlich, wenn Wasserstoff und Chlor sich zu Chlorwasserstoff vereinigen, so geschehe dies nach dem Gesetz der constanten Proportionen, weil das Verhältniss der Atome $= 1:1$ ist. Nun haben wir z. B. in dem Ammoniak das Atomverhältniss $1:3$; wenn nun das Verhältniss $1:1$ allein ein constantes ist, so ergebe sich in wortgetreuer Folgerung die Absurdität, dass das Verhältniss $1:3$ inconstant ist! Denn wenn ich Jemand sage: dies sind constante Verhältnisse in der Chemie, so muss er nothwendig von selbst darauf kommen, dass es dort auch inconstante geben müsse. Das ist so klar, dass es keiner weiteren Ausführung bedarf. Und jeder, der nicht der Meinung Talleyrand's ist, dass wir die Worte haben, um unsere Gedanken zu verbergen, wird beistimmen, wenn ich sage, dass man die Worte nur in ihrem wirklichen und allgemein angenommenen Sinne nehmen darf. Und damit wäre anstatt die Atomtheorie begründet, diese und die Aequivalenttheorie aufgehoben. Das ist bloss die logisch-dialektische Seite! Ferner giebt es keine ursprüngliche Theorie

Dalton's; denn sonst müsste es auch eine zweite, daraus abgeleitete, nachsprüngliche geben. Dalton hat nur eine ausgesprochen und diese ist logisch und sachlich vollkommen begründet. Allerdings bedarf Erlenmeyer der scholastischen Distinction einer „constanten Proportion“; denn vermittelt dieser Unterscheidung und der der „multiplen Proportionen“ schwärzt er seine ganze Theorie ein.

Hören wir ihn weiter!

„Man hatte übrigens ausserdem bemerkt, dass sich manche Elemente in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden können, so zwar, dass die höheren Verhältnisse einfache (d. h. in kleinen Zahlen ausdrückbare) Multipla der niedrigsten darstellen. Der Ausdruck dieser Regelmässigkeit, das sogenannte Gesetz der multiplen Proportionen, wurde nun durch ein unerklärliches Versehen der atomistischen Theorie angehängt und diese Combination von einer Theorie mit einem Gesetz als eine Erklärung sowohl der constanten als der multiplen Proportionen angesehen und den Nachkommen überliefert.

„Durch ein solches Versehen war es offenbar Dalton und seinen Nachfolgern entgangen, dass das Gesetz der multiplen Proportionen noch gar keine Erklärung gefunden hatte. Es ist einleuchtend, dass man sich mit dem Dalton'schen Atom-begriff zunächst nur eine Vorstellung davon machen kann, warum sich die Elemente in constanten Verhältnissen vereinigen.“ (S. 35.)

Hier wimmelt es nun von schiefen Auffassungen. Und wir müssen uns um so mehr Zeit lassen, sie alle aufzuweisen, als sich hieraus auch einige Resultate für die Erkenntnistheorie gewinnen lassen.

Betrachten wir zunächst die formale Seite! Was sind einfache Multipla? Offenbar ist das ein Widersinn, eine contradictio in adjecto, im Subject wird behauptet, was im Prädicat verneint wird. Drücken wir uns deutsch aus: ein einfaches Multipulum wäre ein einfaches Vielfaches! Was soll die weitere Erläuterung: einfach, d. i. in kleinen Zahlen aus-

Drückbar? Zwei, drei, vier sind offenbar kleine Zahlen. Dalton*) hat sich also ausgedrückt:

„Wenn zwei Körper wie A und B geneigt sind, sich chemisch zu verbinden, so ist Folgendes die Ordnung, in welcher die Verbindungen stattfinden können, wo mit der einfachsten der Anfang gemacht wurde, nämlich:

| | | |
|--------------|----------------|--------------------------------------|
| 1 Atom von A | + 1 Atom von B | = 1 Atom von C, zweifache Verbindung |
| 1 „ „ | A + 2 Atome „ | B = 1 „ „ D, dreifache „ |
| 2 Atome „ | A + 1 Atom „ | B = 1 „ „ E, dreifache „ |
| 1 Atom „ | A + 3 Atome „ | B = 1 „ „ F, vierfache „ |
| 3 Atome „ | A + 1 Atom „ | B = 1 „ „ G, vierfache „ |
| u. s. w.“ | | |

Nun sind nach Erlenmeyer Verhältnisse, welche in kleinen Zahlen ausdrückbar sind, einfache; demgemäss muss er die Verhältnisse, welche, wie wir soeben gesehen haben, Dalton als drei- und vierfache bezeichnet, als einfache gelten lassen. Daraus aber würde folgen, dass bei Erlenmeyer die Zahlen 2, 3, 4 = 1 sind!

Es ist klar, dass, wenn man mit Sprache und Logik in solcher Weise umspringt, gerade der klare und tiefe Denker als der unklare und oberflächliche erscheint, während mit dem letzteren es sich umgekehrt verhält.

Wo hat nun Erlenmeyer seine Definitionen und Distinctionen her? Von Dalton stammen sie nicht; und ich glaube fast, dass wir Erlenmeyer die Ehre, dieselben erfunden und in der angegebenen Weise verwendet zu haben, ganz allein zuschreiben müssen. Als Erlenmeyer seine Betrachtungen über Aequivalent, Atom und Molekül zuerst veröffentlichte, bezog**) er sich zunächst auf die Ansichten von Strecker, Kekulé, Petersen und — Dachauer, merkwürdiger Weise

*) Die Theorie Dalton's habe ich mit den Worten Dalton's bereits in Theil I, S. 13—16 entwickelt; was ich dort am Schluss sage, bezieht sich eben auf Erlenmeyer's Auffassung. Es scheint, dass dieser mich aber nicht verstanden hat oder nicht hat verstehen wollen; denn er hat bis jetzt weder sich noch mich berichtigt; er kann es mir also nicht verübeln, wenn ich mich jetzt so deutlich als möglich ausdrücke.

**) Siehe „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie“, VI. Jahrgang, 1863, S. 11.

aber nicht auf die Dalton's: denn weder ist das Wert Dalton's in dem Literaturnachweis aufgeführt, noch ist aus der ganzen Darstellung ersichtlich, dass Erlenmeyer die Theorie Dalton's an der Quelle studirt hat. Ich habe es nun allerdings auch nicht der Mühe werth gefunden nachzusehen, in wie weit etwa die schiefen Betrachtungen Erlenmeyer's auf Petersen'sche oder gar Dachauer'sche Fehler zurückzuführen sind; wohl aber erschien es mir wichtig, zu untersuchen, in wie weit vielleicht der treffliche Strecker hieran theilhaftig sein möchte. Das Resultat ist folgendes: In seinem Lehrbuche der anorganischen Chemie (IV. Aufl. 1864) drückt Strecker das Gesetz der multiplen Proportionen also aus:

„Wenn zwei Körper A und B sich verbinden und dies in mehreren Gewichtsverhältnissen möglich ist, so findet doch stets die Beziehung statt, dass die mit ein und derselben Menge von A vereinigten Mengen von B unter sich in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss zu einander stehen. Hierbei hat die Erfahrung gelehrt, dass die einfachsten Verhältnisse bei weitem am häufigsten vorkommen, wie z. B. 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; 2 : 3; 2 : 5; 2 : 7; 3 : 4; 3 : 5.“

Das lautet nun doch ganz anders, als was Erlenmeyer bringt. Hat dieser Strecker darüber studirt, so hat er ihn falsch verstanden: es ist offenbar das Wörtchen „einfach“*).

*) „Die Zahl der chemischen Verbindungen würde sehr beschränkt sein, wenn die Elemente sich unter einander nur in einem einzigen Verhältnisse zu verbinden vermöchten. Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass die meisten Elemente in mehr als einem, manche gar in fünf verschiedenen Verhältnissen mit andern Elementen zusammentreten können und damit eben so viele, meist sehr heterogene Verbindungen liefern. In diesem Falle sind aber die Gewichtsmengen des Elementes, welches mit dem andern in mehrfachen Verhältnissen Verbindungen eingeht, stets einfache durch kleine ganze Zahlen ausdrückbare Multipla von der niedrigsten ersten Gewichtsmenge.“ So formulirt Kolbe (Kurz. Lehrb. d. anorgan. Chem. S. 51) das Gesetz der multiplen Proportionen, und nur in dieser Fassung ist es keinem Missverständniss ausgesetzt. Ja, zum Definiren gehört Umsicht!

welches Erlenmeyer irre geführt hat; denn dies hat er sich mit „einfachen Multiplen“ übersetzt! Es kann zugegeben werden, dass dieser Ausdruck Strecker's nicht sonderlich treffend ist; es wäre jedenfalls besser gewesen, wenn Strecker, statt von Mengen zu sprechen, welche in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse zu einander stehen; von solchen Verhältnissen gesprochen hätte, welche durch kleine, ganze Zahlen ausgedrückt werden. Aber selbst wenn wir dies zugestehen, so bliebe doch das Missverständniss Erlenmeyer's noch immer ein ziemlich grobes. Man sieht, dass der Satz, den Kolbe wiederholt den modernen Chemiker einschärft: „Zum Definiren gehört Einsicht, Umsicht und Vorsicht“, auch für die Anwendung und das Verständniss einer Definition gilt.

Nun werfen wir doch auch einen Blick auf die erkenntnisstheoretische Seite! Was soll der Ausdruck „unerklärliches Versehen?“ Ich nehme mir die Freiheit, dem grössten wissenschaftlichen Denker das Recht abzustreiten von einem Versehen dann zu sprechen, wenn er es nicht erklären, d. h. nicht die Ursache seines Entstehens aufweisen kann. Ich glaube hiefür gute Gründe beibringen zu können. Wir dürfen uns nämlich nicht verhehlen, dass der Begriff der Autorität mehr und mehr seinen Einfluss auf unsere wissenschaftlichen Ueberzeugungen verliert. Eine Ansicht gilt uns heute nicht deshalb als wahr und unumstösslich, weil sie dem Munde eines Mannes entstammt, dem wir viele andere richtige Ansichten verdanken, sie ist uns nicht wahr auf Grund seiner anderwärts erworbenen Autorität, sondern ebenfalls nur deshalb, weil wir ihren Werth aufzuzeigen, zu durchschauen, zu begreifen vermögen. Wir halten uns für berechtigt, an das Höchste und Erhabenste den Maassstab unserer eigenen Einsicht zu legen, wir wollen nicht bloss belehrt, wir wollen vor Allem überzeugt sein. Darin liegt, wie ich meine, einerseits ein sehr grosser Fortschritt, aber andererseits eine fast eben so grosse Gefahr. Denn wenn es jedem überlassen bleiben soll, seiner eigenen Einsicht zu folgen, so kann es dahin kommen, dass die Wissenschaft

ihren objectiven und damit zur Anerkennung zwingenden Charakter verliert, sie kann sich schliesslich in eben so viele Strömungen auflösen, als sie hervorragende Bearbeiter besitzt. Dieser Zustand wäre gleichbedeutend mit dem Ende der Wissenschaftlichkeit selbst, und, wie mich dünkt, finden wir diesen repräsentirt in der modernen Chemie.

Wie kommen wir nun aus diesem Dilemma hinaus: wie bewahren wir uns den Fortschritt, wie gründen wir die Autorität lediglich auf ihre Beweisbarkeit, woher nehmen wir aber die Elemente zum Beweise? Das allein untrügliche Mittel liegt in der historisch-kritischen oder genetischen Behandlung der Wissenschaft! Wir sprechen jedem das Recht ab, an den anerkannten und bewährten Grundsätzen der Wissenschaft zu rütteln oder dieselben gar durch neue zu ersetzen, bevor er nicht gezeigt hat, in wie weit die bisherigen Begriffe richtig, in wie weit sie falsch sind, auf welche Weise das Falsche in den neuen Begriffen ausgeschieden, auf welche aber das Richtige darin erhalten sei; wir weisen jeden, der in der Wissenschaft von „unerklärlichen“ Versehen spricht, ab; denn da die Wissenschaft gerade die Regeln aufzuweisen hat, nach welchen eine richtige menschliche Ansicht von der Welt in unserem Geiste erfolgt, so wäre sie doch allzusehr der Thorheit verwandt, wenn sie jene als nicht auffindbar bezeichnete.

Ich will das durch zwei Beispiele erläutern, auf die ich schon wiederholt zurückgekommen bin und vielleicht noch öfter zurückkommen werde: denn in ihrer richtigen Auffassung liegt der ganze Unterschied von classischer und moderner Forschung. Dumas hatte ganz Recht, Berzelius gegenüber zu behaupten, dass dessen elektrochemische Theorie sich nicht mit den Substitutionerscheinungen decke und demgemäss in allen ihren Theilen nicht richtig sein könne; Dumas standen Thatsachen zur Seite und diese wiegen schwerer als Theorien. Aber daraus erwuchs Dumas noch lange nicht das Recht, die elektrochemische Theorie als völlig beseitigt zu erklären und seine Substitutionstheorie an die Stelle zu setzen; denn was in jener unumstösslich richtig war, war eben in dieser nicht

mehr vorhanden, ja ganz verkehrt aufgefasst. So litt Dumas' Theorie von vornherein an einem grossen Fehler, ganz abgesehen von ihrer Begründung, die in Phrasen bestand und ungenügend war. Dagegen erkennen wir an, dass Frankland sich im besten Rechte befand, als er den Paarungsbegriff, so wie er von Kolbe formulirt worden war, als nicht mehr haltbar bezeichnete und durch die Lehre von der Sättigungscapacität ersetzte; denn in dieser neuen Lehre war das Einseitige ausgeschieden, das Richtige aber aufgenommen: es war das bewusste Fortschreiten von einem einseitigen Standpunkt zu einem erweiterten.

Wenn also Erlenmeyer, um dies auf unseren speciellen Fall anzuwenden, von einem unerklärlichen Versehen Dalton's spricht, so erkennt er sich selbst das Recht zu einer Kritik der Dalton'schen Theorie ab. Jede Philosophie der Vergangenheit, lehrt Ludwig Feuerbach, ist für eine spätere ein Paradoxon, eine Anomalie mit unserer Vernunft und die Kritik hat die Aufgabe, diesen Widerspruch aufzulösen, die Grundgedanken so zu erfassen, dass das ganze System als die logische Consequenz derselben erscheint. Ist dies aber dem Kritiker nicht möglich, so beweist er selbst, dass die Zeit zur Kritik für ihn noch nicht gekommen ist, dass er über die Grundgedanken sich noch nicht erhoben hat, dass er mit seinem Denken sich noch unter ihrem Einflusse befindet. In diesem Falle bleibt nichts anderes übrig, als das System so zu lassen, wie man es vorfand.

Wäre es denn nicht mehr als sonderbar, wenn ein so hervorragender Geist wie Dalton gerade in seiner hervorragendsten Leistung ein unerklärliches Versehen gemacht hätte? Und wären denn die Chemiker nicht sehr kurzsichtige Leute, wenn sie hinter dieses Versehen erst durch Erlenmeyer, also circa fünfzig Jahre später, gekommen wären? Statt an Dalton's Theorie zu nörgeln, thäte den modernen Chemikern vor Allem die Einsicht noth, dass die Atome nur begriffliche, durch unsere dermalige Auffassung bedingte Dinge sind, nicht aber

wirklich existirende; diese kleine Erkenntniss würde sie vor vielen Uebertreibungen bewahrt haben.

Erlenmeyer fährt fort:

„Betrachtet man nun das Gesetz der multiplen Proportionen in seiner ursprünglichen Fassung etwas näher, so muss man zugeben, dass es viel zu unbestimmt ausgedrückt ist, um schon den Namen eines Gesetzes beanspruchen zu können. Wenn man allgemein sagt, die Atome können sich in der Weise verbinden, dass sich 1 Atom mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 etc. Atomen verbindet, oder auch dass sich zwei Atome mit 3, mit 5, mit 7 etc. Atomen vereinigen, so lässt sich hier höchstens von einer Ahnung eines Gesetzes reden, denn es ist keine Grenze gesetzt für die Anzahl von Atomen, welche sich mit einem oder zwei Atomen verbinden kann; und wie gross eine Zahl sein darf, um noch den Namen einer kleinen zu verdienen, lässt sich nicht eruiren.“

Erlenmeyer verstrickt sich nun immer mehr in dem Netz seiner Sophismen; immer gröber werden die Fehler, welche er dem armen Dalton nachweist. Vorhin ward behauptet, dass die Atomtheorie nur die „constanten Proportionen“ — wir müssen natürlich den unglückseligen Ausdruck beibehalten — erkläre, dagegen die multiplen unerklärt lasse, die nur ein Gesetz seien. Nun wird den letzteren auch dies noch abgestritten; denn ein Gesetz müsse eine Grenze haben. Leider hat Erlenmeyer hierbei nur an ein Rechtsgesetz gedacht, nicht an ein Naturgesetz. Jenes bezieht sich auf unser äusseres Handeln und stellt uns für genau begrenzte Fälle genau begrenzte Folgen in Aussicht; so können die Gesetze zum Schutze des Leibes nicht dieselben sein, wie die zum Schutze des Eigenthums; sie haben also beide ihre Grenzen; das hat Erlenmeyer im Auge. Ein Naturgesetz aber hat keine Grenzen. Was ist ein Naturgesetz? Es ist der sprachliche Ausdruck für eine sich stets wiederholende, zu allen Zeiten und an allen Orten stattfindende Reihe von Regelmässigkeiten; bezieht es sich nur auf Zeit- und Ortsverhältnisse, auf Zahlen, so ist es für alle Zeiträume, alle örtlichen

Entfernungen und alle Zahlen ewig dasselbe; es ist also schlechterdings unbegrenzt. Sehen wir uns einige Naturgesetze an und vergleichen wir sie mit der Behauptung Erlenmeyer's.

Das Gesetz bezüglich der Intensität der Erleuchtung in verschiedener Entfernung von der Lichtquelle sagt, dass die Intensität der Erleuchtung in dem Verhältniss abnimmt, in welchem das Quadrat der Entfernung von der Lichtquelle wächst. Erlenmeyer wird einwerfen: das ist kein Naturgesetz; denn dieses muss angeben, wie gross die Entfernung sein kann.

Das Gesetz der Trägheit lautet: Ein ruhender Körper bleibt so lange in der Ruhe, bis er durch eine Kraft in Bewegung gesetzt wird; ein bewegter Körper bleibt so lange mit unveränderter Richtung und Geschwindigkeit in Bewegung, bis die Bewegung durch eine Kraft verändert wird. Erlenmeyer wird hier den Galilei meistern, denn dieser habe nicht angegeben, wo und wie lange dies Gesetz in Anwendung komme, und dies wäre hier um so mehr am Platze, als eben die gemeine Erfahrung lehre, dass jeder bewegte Körper einmal zur Ruhe komme.

Wenn Galilei weiter lehrt, dass die Fallräume wachsen wie die Quadrate der dazu gehörigen Fallzeiten, so lässt ihn Erlenmeyer ebenfalls durch das Examen fallen; denn hier ist weder das Maximum des Fallraumes noch das der Fallzeiten angegeben und jedes Gesetz muss doch seine Grenze haben.

Das Gesetz der multiplen Proportionen besagt in seiner allgemeinsten Fassung nur, dass, wie gross auch die Anzahl der Verhältnisse sein mag, in welchen sich die Elemente vereinigen, diese immer durch ganze Zahlen ausgedrückt wird. Ist es in dieser Formulirung kein Gesetz, so bleibt uns nichts anderes übrig, Dalton nachträglich dem Galilei zuzugesellen, ihn ebenfalls vor ein Inquisitionstribunal zu stellen, damit er seinen Irrthum abschwöre; ein Gleiches muss noch mit Kepler, Newton und anderen grossen Ketzern geschehen.

Indess ist doch, was Erlenmeyer gegen das Gesetz der multiplen Proportionen vorbringt, nicht reines Missverständ-

niss; ein richtiger Gesichtspunkt ist darin enthalten; doch liegt der auf einer ganz anderen „Karte“, muss ganz anders begründet werden und ist auch von einer ganz anderen Persönlichkeit begründet worden; der Mann hiess Berzelius und dieser argumentirte folgendermassen:

„Wenn es selbst hinreichend erwiesen wäre, dass die Körper aus untheilbaren Atomen zusammengesetzt wären, so folgte daraus nicht, dass die Erscheinungen der chemischen Proportionen, zumal die, welche wir in der anorganischen Natur beobachtet haben, nothwendigerweise stattfinden müssen. Es bedarf noch des Vorhandenseins gewisser Gesetze, welche die Verbindungen der Atome ordnen und ihnen gewisse Grenzen bestimmen; denn es ist klar, dass, wenn sich eine unbestimmte Anzahl von Atomen eines Elements mit einer ebenfalls unbestimmten Anzahl von Atomen eines anderen Elements verbinden könnte, es eine unendliche Anzahl von Verbindungen gäbe, zwischen welchen der Unterschied der relativen Menge der constituirenden Theile meistens zu klein wäre, um, selbst bei unseren genauesten Versuchen, bemerklich zu sein. Es sind also vorwiegend die Gesetze, von welchen die chemischen Proportionen abhängen *).“

Dies hat Erlenmeyer gemeint; aber er hat es nur ganz quer herausgebracht, ja verkehrt; denn er ist in der Täuschung befangen, dass er der Chemiker sei, welcher dieses so äusserst schwierige Problem gelöst habe mittelst seines Dogmas von der constanten Valenz; ich werde diese Illusion nachher klar aufweisen. Leider helfen Dogmen in der Wissenschaft absolut nichts; je weniger geglaubt, heisst es da, um so besser. am besten aber ist gar nichts glauben; anstatt die Wissenschaft zu fördern, hemmen sie ihren Fortgang, und setzt sich ein solches Dogma in allen wissenschaftlich thätigen Köpfen fest, so folgt daraus eine Reform der ganzen Wissenschaft. Dies lehrt deutlich das Dogma vom Phlogiston, welches trotz aller Beweise dagegen eigensinnig festgehalten wurde. Aber freilich, das steht in den Geschichtsbüchern und diese zu

*) Lehrbuch der Chemie, 1. Aufl., Bd. 1, Abth. 1, S. 35.

studiren, sind die Herren zu gescheut, weil sie sich in der Einbildung bewegen, dass die Geschichte erst mit ihnen begonnen habe und Alles vor ihnen eigentlich Plunder gewesen sei.

Wir müssen leider demüthig bekennen, dass wir zur Lösung des von Berzelius bezeichneten Problems noch keinen nennenswerthen Schritt vorwärts gethan haben. Wir müssen eben geduldig warten, bis auch der Chemie ein Kepler entsteht, der ihr die Gesetze der Statik und Dynamik der Atome — denn auf dieses noch ganz unbeschriebene Blatt wird man jene Gesetze schreiben*) — schenkt; vielleicht ist dieser Kepler auch zugleich ein Newton, welcher den Causalnexus aufdeckt. Ob diese Zeit nahe oder ferne ist, das weiss kein Mensch; aber das darf man für ausgemacht ansehen, dass der Newton der Chemie aus einem modernen Laboratorium nicht hervorgehen wird; denn dort vertrödelt man einerseits die Zeit mit Problemen, die nicht lösbar, weil falsch formulirt sind — ein solches Problem ist das von der räumlichen Anordnung oder, wie Erlenmeyer sagt, von der topographischen Lagerung der Atome —, andererseits mit Untersuchungen, die kein tieferes wissenschaftliches Interesse — etwas anderes ist die commercielle und technische Seite — mehr bieten und nur noch „schätzbares Material“ liefern.

Es lässt sich aber leicht einsehen, woher es kommt, dass wir über die Anzahl der Atome, welche im Maximum zu einer Verbindung zusammentreten können, nichts wissen. Die Ursache einer chemischen Verbindung ist nämlich die Affinität. Es ist der grosse Berzelius gewesen, welcher die Affinität als eine Folge der Elektricität darzustellen versuchte. Wir haben gesehen, durch welche Thatfachen man sich veranlasst glaubte, dessen hochwichtige Bemühungen als völlig werthlos und verfehlt ansehen zu müssen. Seit jener Zeit sind die

*) Professor Dr. Lothar Meyer hat zwar schon ein ganz dickes Buch über die Statik der Atome geschrieben in: „Die modernen Theorien der Chemie“ IV. Aufl., S. 189—377. Nachdem ich die erste, zweite und vierte Auflage genau studirt habe, bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass das Studium dieses Werkes die damit verknüpfte Mühe durchaus nicht lohnt. Ich werde dieses Urtheil später ausführlich begründen.

Forschungen über die Affinität von der Tagesordnung ganz abgesetzt worden und nur solche Chemiker, die von den Strömungen des Tages nicht berührt werden, wie Bunsen*), Heinrich Buff**), H. Debus***), Ernst v. Meyer†), Ostwald ††), Horstmann und Andere haben diese schwierige Sache im Auge behalten und sich bemüht, sie aufzuklären. Doch ist das, was wir darüber wissen, ungenügend geblieben. Nun ist aber klar, dass jedem Atom nicht eine unendliche, sondern nur eine bestimmte, endliche Grösse chemischer Energie anhaften kann und von dieser Grösse hängt es offenbar ab, wie viel Atome in Verbindung treten können.

Abgesehen nun von diesem, für uns fast völlig dunkeln Punkte, schliesst die Atomtheorie eine Erklärung des Gesetzes der multiplen Proportionen in sich. Und wenn Erlenmeyer behauptet, dass dieses Gesetz nur der Atomtheorie angehängt worden ist, so ist das geradezu umzudrehen und zu beweisen, dass die multiplen Proportionen es sind, welche zur Aufstellung dieser Theorie führten.

Dass die Elemente in verschiedenen Verhältnissen sich verbinden, darin sah man seit Bergmann und Berthollet nichts Wunderbares, und gerade der letztere hat eine Theorie der Affinität aufgestellt, welche zwar im Principe unrichtig ist, aber Details enthält, deren Richtigkeit wir noch heute anerkennen †††). Erst Proust und noch mehr Dalton erkannten, dass alle Verbindungen in ganz bestimmten Verhältnissen erfolgen und letzterer stellte namentlich fest, dass in allen

*) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 130.

**) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 129. Diese Abhandlung Buff's enthält wahrhaft kostbare Bemerkungen allgemeiner Art, welche zu beherzigen den modernen Chemikern sehr förderlich wäre.

***) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 103.

†) Journ. f. pract. Chemie [2] Bd. 10, S. 137—155.

††) Journ. prakt. Chem. [2], Bd. 16, S. 385—423. Dort giebt Ostwald ein ausführliches Verzeichniss der auf die chemische Affinität bezüglichen Literatur. Ostwald hat seine höchst interessanten Untersuchungen bis in die jüngste Zeit fortgesetzt und im Journ. f. pract. Chem. veröffentlicht.

†††) Vergl. Heft I, S. 3—7.

diesen Verhältnissen sich eine feste, unveränderliche Menge unterscheiden lasse, aus welchen jene dadurch abgeleitet werden, dass man diese mit ganzen Zahlen multiplicirt.

Und diese Beobachtung allein ist es, die Dalton zur Aufstellung der Atomtheorie veranlasste. In der Vorrede des ersten Bandes des Werkes spricht Dalton ausdrücklich von Gesetzen und nicht von einem einzigen Gesetz, das er gefunden; er sagt: „Im Jahre 1803 fand der Verfasser nach und nach die allgemeinen Gesetze auf, welche in Hinsicht des Wärmestoffs und der chemischen Verbindungen stattzufinden scheinen, deren Darlegung und Erläuterung der Zweck des gegenwärtigen Werkes ist.“ Um diese Gesetze zu erklären, stellte Dalton den Atombegriff auf; er stattete ihn mit einem solchen Inhalt aus, dass daraus das Gesetz der multiplen Proportionen mit der Nothwendigkeit eines analytischen Urtheils folgte. Er nahm an, dass die Atome unzerstörbare und untrennbare Massentheilchen sind, welche ein bestimmtes Gewicht besitzen, er nahm weiter an, dass Verbindungen nur zwischen Atomen stattfinden. So waren die multiplen Proportionen erklärt, weil sie aus der Hypothese mittelst eines Schlusses abgeleitet werden konnten; denn da eben die Atome als untheilbar und mit einem bestimmten Gewicht begabt gedacht wurden, so war es von selbst klar, dass in allen Verhältnissen sich immer das Mehrfache von ganzen Zahlen vorfinden musste. Durch diese Theorie hat Dalton der Wissenschaft einen grossen Dienst geleistet; denn sie befriedigte das edelste Bedürfniss des Menschen, welches die Ursache jeder Wissenschaft ist, das nach Erkenntniss der Causalität. Nunmehr konnte man mit den Atomen als Begriffen operiren, ohne weiter durch die Frage gequält zu werden, wie denn das Alles eigentlich zugehe. Siebzig Jahre lang hat sich die Wissenschaft in der von Dalton vorgezeichneten Bahn bewegt und dass sie sich nicht in das unendliche Gebiet des Denkbaren verloren hat, das verdankt sie seinem ehernen Geiste.

Die modernen Chemiker aber haben total vergessen, dass die Atome Begriffe sind, und keine realen, greifbaren Massen;

sie malen die Atome auf das Papier, wie der Spiritualist Gespenster auf Leinwand und sind nun so naiv zu glauben, dass diese Malereien Gedanken enthielten; sie formen, um mit Kolbe zu sprechen, Zwei-, Drei- und Vierback ähnliche Gestalten, oder sie versehen sie mit Häkchen, mit denen sie sich fangen, verkitten, leimen sie an einander, bestimmen die leeren Plätze, wo sie an einander kleben bleiben, vereinigen sie kettenförmig, formen aus ihnen Pyramiden, Tetraëder und Hexaëder. kurzum, sie geberden sich ganz so, als ob sie die Atome so sicher in der Tasche hätten, wie Glicker. Sie haben das Verdienst, Dalton's geniale Theorie zu einem Kinderspiel herabgewürdigt zu haben!

Erlenmeyer unterscheidet monogene und polygene Elemente; unter ersteren versteht er solche, die sich unter einander nur in einem einzigen Gewichtsverhältniss chemisch verbinden; unter den letzteren die, welche in mehreren Verhältnissen chemische Verbindungen eingehen. Denjenigen Bruchtheil des Atomgewichtes von einem polygenen Element, welches ein Atom eines monogenen Elementes chemisch bindet, nennt Erlenmeyer Affinivalent; das Affinivalent eines polygenen Elementes werde gefunden, indem man die höchste Sättigungsstufe, welche dasselbe mit monogenen Elementen bildet, aufsucht und mit der Anzahl der monogenen Elemente das Atomgewicht des polygenen Elementes dividirt; die Anzahl der mit dem polygenen Element verbundenen monogenen Elemente drückt dann unmittelbar die Affinivalenz (Valenz, Werthigkeit, Sättigungscapacität) des ersteren aus, z. B. das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 12, seine höchste Verbindungsstufe mit Wasserstoff ist das Grubengas; daraus ergibt sich, dass das Affinivalent des Kohlenstoffs $\frac{12}{4} = 3$ ist und dass er vier Affinivalente besitzt.

Erlenmeyer spricht nun zwei Gesetze aus, welche also lauten:

1) „Das Gesetz der constanten Affinivalente. Die Affinivalente sind je constante Werthe und mit einem Affinivalent eines

Elementes verbindet sich niemals mehr und niemals weniger als ein Affinivalent eines anderen oder desselben Elementes.“ Dieses Gesetz ist, wie wir zu zeigen haben, falsch; denn, wenn der Stickstoff einmal drei, ein andermal fünf Atome eines monogenen Elementes bindet, so ist in erstem Fall sein Affinivalent $\frac{14}{3} = 4,66 \dots\dots$, im zweiten $\frac{14}{5} = 2,8$. Weitere Thatsachen werden uns die späteren Untersuchungen bieten.

2) „Das Gesetz der constanten Atomgewichte. Von jedem Element wird eine bestimmte unveränderliche Anzahl solcher constanten Affinivalente zu gleicher Zeit als ein chemisch unzerlegbares Ganze, als Atomgewicht in chemische Verbindungen eingeführt.“ (S. 39.)

Der Titel dieses Gesetzes enthält eine Tautologie; denn da in den Begriff Atom die Untheilbarkeit aufgenommen ist, so folgt schon daraus, dass immer dieselbe Gewichtsmenge durch ein Atom ausgedrückt wird; seine Formulirung ist nicht besonders gut, jedoch ist darauf kein besonderes Gewicht zu legen, da später eine bessere folgt, die wir auch bringen müssen; inhaltlich ist es falsch, da es aus dem vorigen Gesetz sich ableitet, welches ebenfalls falsch ist.

In diesem Gesetz ist das Dogma der constanten Valenz promulgirt — *urbi et orbi*.

Ich gehe nun daran, den Werth dieses Dogmas zunächst an der Hand der inductiven Logik zu prüfen, und ich gehe auch hier von den Ausführungen Erlenmeyer's aus und zwar von denen, welche er in dem Capitel: „Ueber die Sättigungscapacität (Affinivalenz) oder die sogenannte Atomigkeit der Elemente“ ausspricht. Zunächst lernen wir das Dogma in einer handlicheren Form kennen. „Die Sättigungscapacität oder die Atomigkeit eines Elementes wird ausgedrückt durch die Anzahl von Affinivalenten, welche ein Atomgewicht desselben bei der Bildung chemischer Verbindungen mit anderen Elementen zu erkennen giebt. Durch die Erfahrungen, welche wir bis jetzt zu machen Gelegenheit hatten (ich habe von dieser Gelegenheit bis jetzt gar nichts gemerkt; überhaupt wird hier die Er-

fahrung mit einer Rolle betraut, die ihrer ganzen Natur widerspricht! R.), sind wir voraussetzen veranlasst worden, dass diese Anzahl von Affinivalenten für ein jedes Element eine ganz bestimmte, unveränderliche sei.“

Es gebe aber einige Chemiker, welche die Atomigkeit eines jeden oder doch gewisser Elemente für eine wechselnde Grösse erklärten. Nun sei nicht zu leugnen, dass es einige Fälle gebe, die bei flüchtiger Betrachtung zur Annahme einer Veränderlichkeit der Valenz überreden könnten. So sei der Salmiak eine Verbindung, welche aus 1 Atomgew. Stickstoff zu 14 Gewichtstheilen, 4 Atomen oder Affinivalenten Wasserstoff und 1 Atom oder Affiniv. Chlor zusammengesetzt ist. Er bilde zugleich die höchste Verbindungsstufe, welche der Stickstoff mit den monogenen Elementen eingehe. Wir sagten deshalb, in 1 Atomgew. Stickstoff sind bei der Bildung des Salmiaks 5 Affinivalente wirksam.

Es gebe aber noch eine Verbindung des Stickstoffs, das Ammoniak, worin 1 Atomgew. Stickstoff nur mit 3 Affinivalenten Wasserstoff verbunden sei. Die Anhänger von Gerhardt sagten: in dem Salmiak ist 1 Aeq. Stickstoff = 2,8, in dem Ammoniak aber = 4,66.... Heutzutage drückten sie sich meistens so aus: der Stickstoff ist in dem Ammoniak dreiatomig, in dem Salmiak fünfatomig.

Nun ist nach der Meinung Erlenmeyer's nichts natürlicher als anzunehmen, dass von den fünf in dem Salmiak wirkenden Stickstoffaffinivalenten in dem Ammoniak nur drei gesättigt und zwei noch gar nicht zur Wirkung gekommen seien. Wollte man annehmen, diese zwei Affinivalente seien auch schon in dem Ammoniak zur Wirkung gekommen, so würden sie nicht mehr fähig sein, auf 1 Affinivalent Chlor und 1 Affinivalent Wasserstoff zu wirken.

Denke man sich, dass den Affinivalenten bestimmte Affinitätspunkte entsprächen, so würde das Verhältniss von Ammoniak und Salmiak noch leichter verständlich. In dem Ammoniak seien nur drei, in dem Salmiak aber fünf Affinitätspunkte des

Stickstoffatome mit Affinitätspunkten solcher Atome verbunden, die nur einen Affinitätspunkt besäßen.

Ein analoger Fall liege bei allen niedrigeren Verbindungsstufen polygener Elemente vor; in ihnen seien eben so viele Affinivalente des polygenen Atoms ohne Wirkung, als die niederen Stufen noch Affinivalente anderer Elemente zu binden vermögen, um die höchste Verbindungsstufe, d. h. Sättigungsstufe zu erreichen; es seien mit einem Wort partiell gesättigte Verbindungen.

Erlenmeyer supponirt also gesättigte und ungesättigte Verbindungen; gesättigte sind solche, bei welchen sämtliche Affinitätspunkte des polygenen Elements durch die Affinitätspunkte anderer Elemente besetzt sind; ungesättigte solche, bei welchen dies nur zum Theil der Fall ist. Das hört sich nun sehr plausibel an, ist aber eine logisch unerlaubte Argumentation. Fragen wir Erlenmeyer: woran erkennt man denn, ob eine Verbindung eine gesättigte oder eine ungesättigte ist, so wird er antworten: ja eben daran, ob sämtliche Affinitätspunkte besetzt sind oder nicht; fragt man nun weiter, woran erkennt man aber dies, so muss er entweder schweigen oder er muss sagen, das lehrt das Dogma von der constanten Valenz. Der besser unterrichtete Leser aber merkt, dass die ganze Geschichte auf eine *petitio principii* hinausläuft. Denn wenn das Kriterium für gesättigte und ungesättigte Verbindungen aus der Theorie der constanten Valenz allein folgen soll, und nicht durch das sonstige Verhalten dieser Verbindungen begründet werden kann, so sind uns alle Mittel genommen, diese Theorie auf ihre Richtigkeit zu prüfen, sie steht vollständig in der Luft, es fehlt ihr jede reale Basis. Denn es liegt ja auf der flachen Hand, dass die Idee von gesättigten und ungesättigten Verbindungen nicht aus der Idee der constanten Valenz allein abgeleitet werden darf: eben weil die Idee der constanten Valenz nur unter der Annahme von gesättigten und ungesättigten Verbindungen haltbar erscheint. Damit wäre aber die Theorie von dem Standpunkte der Logik rite widerlegt. Nun geht aber aus dem Gesamtverhalten der

modernen Chemiker hervor, dass man mit logischen Beweisführungen bei ihnen absolut nichts ausrichtet. Und das lässt sich auch leicht begreifen; denn für Leute, die solche Theorien aufstellen, die solche ferner Jahrzehnte lang vortragen, ja gegen Einwürfe vertheidigen, muss doch die Logik im Monde oder sonst irgendwo liegen. Ja, es ist sehr zu bezweifeln, ob Einer von ihnen diese Darlegung nur zu würdigen vermag, und ich bin fast der Meinung, dass sie jetzt ungefähr so argumentiren: „was man nicht prüfen kann, lässt sich nicht bestreiten; was man nicht bestreiten kann, ist richtig; da unser Dogma die wunderbare Eigenschaft hat, nicht geprüft werden zu können, so ist es auch unbestreitbar, folglich richtig. Wir stehen jetzt fester als je.“ So weit sind wir aber nicht; doch begreift der Leser, dass wir die Sache noch weiter verfolgen müssen; wir halten uns aber immer noch auf dem Gebiete der Logik.

Die Dosis Unlogik vermehrt Erlenmeyer noch erheblich durch das Folgende:

„Wie es kommt, dass das Ammoniak z. B. mit zwei freien Affinivalenten zu existiren im Stande ist, ohne sich mit Wasserstoff oder mit sich selbst (resp. mit Stickstoff) zu verbinden, das ist eine Frage, welche auf einer ganz anderen Karte steht und wir müssen zu geben, dass wir vor der Hand noch keine rechte Vorstellung haben, wie dieselbe zu beantworten ist. Es ist möglich, dass die fünf Affinivalente an dem Stickstoffatom von vornherein eine Verschiedenheit in ihrer Anziehungsgrösse besitzen, so zwar, dass drei davon kräftiger anziehen, als die beiden anderen; es ist aber auch denkbar, dass ein solcher Unterschied nicht von vornherein vorhanden ist, sondern zwei von den Affinivalenten an Anziehungsgrösse, wenigstens für Wasserstoff und für Stickstoffaffinivalente, verlieren*), wenn sich die drei anderen mit Wasserstoff verbunden haben, dass

*) Auch dies ist eine sehr eigenthümliche Logik: denn wenn zwei Anziehungspunkte für Wasserstoff unwirksam werden, nachdem drei andere sich mit ihm verbunden haben, so liegt offenbar in diesem abweichenden Verhalten der Unterschied der ersteren von den letzteren.

aber, sobald an das vierte Affinivalent Chlor oder Brom herangetreten ist, das fünfte wieder so viel an Anziehungsgrösse gewinnt, dass es noch ein Affinivalent Wasserstoff zu binden vermag. Ob dabei elektrische Wirkungen im Spiele sind, ob die beiden letzteren Affinivalente des Stickstoffs durch den Antritt von drei Atomen Wasserstoff an die drei anderen so elektropositiv geworden sind, dass sie keine elektropositiven Affinivalente mehr aufzunehmen vermögen und dann das fünfte Affinivalent, durch Antritt eines elektronegativen Elements an das vierte, wieder so weit negativ wird, dass es nun ein positives Atom zu binden vermag — oder worauf sonst diese Verhältnisse beruhen mögen, davon wissen wir vor der Hand so gut wie Nichts.“

Ich bitte nun den Leser ja zu beachten, dass das nicht ich, sondern Erlenmeyer sagt. Derselbe Autor, der vorhin uns ein fundamentales Princip entwickelte — denn auf dem Princip der constanten Valenz allein ruht die Structurchemie —, der giebt uns jetzt unverhohlen zu, dass dieses von Verhältnissen abhängt, von denen wir so gut wie Nichts wissen! Man ist im Zweifel, ob man über diesen Passus, als von Erkenntniss zeugend, erfreut oder entrüstet sein soll! Denn was sind die Gründe, die einen Vertreter der Wissenschaft bewegen können, über ein und denselben Gegenstand zwei so verschiedene Meinungen zu äussern, dass sie sich gerade aufheben? Hat Erlenmeyer dieses geschrieben, um den Chemikern Sand in die Augen zu streuen, um jede Kritik sofort im Keime zu ersticken? Ich werde später zeigen, dass es eine ganze Reihe solcher Thatsachen und Erwägungen sind, welche das genannte Princip als vollständig unhaltbar aufweisen. Setzt man nun einem aus einer solchen Schule Hervorgegangenen diese Thatsachen aus einander, so entgegnet der ganz gelassen: das giebt ja Erlenmeyer selbst zu; er hält es für selbstverständlich, dass sein Meister Gründe genug in Bereitschaft habe, um sein Princip doch aufrecht erhalten zu können. Es ist klar, dass man gegen einen solchen Kopf nichts ausrichten kann, sein Denkvermögen ist und bleibt verdorben; „er wird —

204 Subjectivismus der modernen Chemiker.

wie Schopenhauer sagt — davongehen mit einem gelähmten Kopfe, in welchem fortan blosse Worte für Gedanken gelten, mithin auf immer unfähig, wirkliche Gedanken hervorzubringen, also kastriert am Geiste. Daraus erwächst denn so eine Generation impotenter, verschrobener, aber überaus anspruchsvoller Köpfe, strotzend von Absichten, blutarm an Einsichten, wie wir sie jetzt vor uns haben *).

Oder müssen wir annehmen, dass Erlenmeyer sich in Unwissenheit befindet über die Grundsätze der exacten Forschung? Im obigen Falle wäre der ganze Mensch, in diesem nur die intellectuelle Seite desselben getroffen. Nehmen wir diesen an. Alle diese modernen Chemiker, von Dumas angefangen, haben einen Zug gemein: sie verstehen nicht correct zu denken! Sie sind unfähig, einen Gedanken zu Ende zu führen, es gebricht ihnen an den Mitteln, das Principielle von dem Abgeleiteten, das Höhere von dem Niederen, das Wesentliche von dem Unwesentlichen zu unterscheiden; es fehlt ihnen mit einem Worte die gründliche Geistesbildung. Die Wissenschaft ist für sie ein Handwerk, das in erster Linie seinen Mann zu ernähren hat. Unbekannt mit dem Grundsatz Feuerbach's, dass man in einem rein objectiven Elemente die eigene Subjectivität überwinden, erst durch Schweigen, Reden, erst durch Entsagung den Genuss der Selbstzeugung, durch Selbstnegation das Recht der Selbstständigkeit erkaufen müsse **) — hat keiner von diesen die Meister der Wissenschaft gründlich studirt; jeder hat sich aus ihnen nur so viel angeeignet, als ihm zu ihrer Widerlegung nothwendig erschien; jeder hat sich dann als der hingestellt, der die Wahrheit aus dem Brunnen zieht. Aber da hat sich auch jeder getäuscht: denn die Wahrheit ist keine Metze, die sich dem zu eigen giebt, der mit unlauteren Absichten zu ihr kommt.

Aus dem, was durch die Existenz des Ammoniaks und des Salmiaks und durch analoge Thatsachen bewiesen wird, zieht

*) Sämmtliche Werke, Bd. V, S. 181.

**) Feuerbach's sämmtliche Werke, Bd. II, S. 170.

Erlenmeyer den Schluss, „dass in erster Linie die Qualitäten, sehr häufig aber auch zugleich die Quantitäten der auf einander wirkenden Elemente bei der Bildung partiell gesättigter Verbindungen von wesentlichem Einfluss sind.“ (S. 44.)

Also haben wir auch hier das wichtige Geständniss, dass in erster Linie die Qualität der Atome es ist, welche die Natur der Verbindungen bedingt. Aber wer war es denn, der diesen Grundsatz als leitend in die Chemie einführte? Das war Berzelius, der Meister der classischen Chemie! Und wie hat er diesen Grundsatz verwirklicht? Durch seine Theorie des Elektrochemismus. Wer aber ist es gewesen, der Berzelius bekämpfte und den Grundsatz aufstellte, dass der Anzahl und der Anordnung der Atome, der „Lagerung“ die erste Rolle zukomme? Das ist Dumas gewesen, den ich deshalb mit Fug und Recht als den Vater der modernen Chemie bezeichnete. Seine Typentheorie ist die Grundlage der modernen Chemie und die Theorie der Typen nach Gerhardt und Kekulé, die Structurtheorie nach Erlenmeyer sind nichts als Variationen des von Dumas aufgestellten Fundamentalirrthums. Man täusche sich nicht: in der Chemie wird solange keine Uebereinstimmung der Ansichten herrschen, es wird solange keine ruhige Entwicklung eintreten, als nicht dieser Fundamentalirrthum radical ausgemerzt ist. Reicht die elektrochemische Theorie nicht hin, alle Erscheinungen zu erklären, so muss sie eben an der Hand der Thatsachen erweitert werden; aber der in ihr sich aussprechende Grundgedanke bleibt ewig richtig und wird durch unlogische, undisciplinirte Köpfe nicht erschüttert.

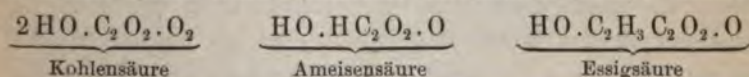
Erlenmeyer betrachtet demnach den Stickstoff als constant fünfwerthig. Nun ist es nicht unwichtig, sich zu erinnern, dass Kekulé dasselbe Element als constant dreiwerthig ansieht. Es besteht also nicht einmal hier eine Einheit in dem Lager der modernen Chemiker. Und dies ist, wie mich dünkt, auch kein Umstand, der geeignet ist, sonderliches Zutrauen einzufliessen; denn der Punkt ist keineswegs so ganz gleichgültig und untergeordnet, da er zu ganz verschiedenen Hypo-

thesen secundärer Art führt. Um die Theorie mit den That-
sachen in Uebereinstimmung zu bringen, sahen wir Erlen-
meyer genöthigt, gesättigte und ungesättigte Verbindungen
anzunehmen. Als ich Kekulé's Theorie darlegte (S. 68—109),
habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass dieser aus dem-
selben Grunde den überflüssigen und nicht einmal klar und
widerspruchslös begründbaren Unterschied zwischen durch
Addition und Substitution entstandenen Verbindungen stipulirte.
S. 101, 102. Das Ammoniak war bei ihm die gesättigte Verbindung;
der Salmiak durch Addition von Chlorwasserstoff zu Ammoniak
entstanden. Bei Erlenmeyer aber ist der Salmiak die ge-
sättigte, das Ammoniak die ungesättigte Verbindung. Die
Annahme des letzteren ist insofern vorzuziehen, als Kekulé,
trotz seiner Unterscheidung, der Annahme von gesättigten und
ungesättigten Verbindungen doch nicht entgeht; es sei denn,
dass die von diesem meist beliebte Bezeichnung „lückenhafter“
Verbindungen etwas anderes besage als ungesättigte, was zu
untersuchen mir zu spitzfindig ist.

In seinem Lehrbuche spricht Erlenmeyer von der rela-
tiven Constitution einer chemischen Verbindung und versteht
darunter „die relative Zusammenfügungsweise der Affinivalente
ihrer Elementarbestandtheile“. Die Bezeichnung relativ wird
dahin erklärt, dass man bei Erforschung der Constitution eines
Körpers diesen immer mit einer Muttersubstanz oder Typus
vergleiche, während die von Butlerow eingeführte Bezeichnung
Structur eigentlich voraussetze, dass man etwas über die
Form der Atome und ihre Lagerung im Raum wisse.

Diese Definition und die Erläuterung haben vielleicht
einen guten Sinn, aber er ist dann ziemlich unklar zum Aus-
druck gekommen. Ich vermuthete, dass Erlenmeyer Folgen-
des damit sagen will. Ueber die räumliche Anordnung der
Atome wissen wir nichts; denn räumliche Beziehungen realer
Dinge — für solche hält Erlenmeyer offenbar die Atome —
zu ermitteln, ist Sache der Sinne, namentlich des Auges; so
lange man also die Atome nicht sieht, ist es unstatthaft, von
ihrer räumlichen Anordnung zu sprechen. Eine Wissenschaft

bewegt sich nur in Begriffen; der Begriff drückt aber die Uebereinstimmung zweier oder vieler Dinge im Unterschiede von anderen Dingen aus; er ist somit etwas Relatives und nicht etwas Absolutes. Da also die wissenschaftliche Betrachtung nur darauf hinausgehen kann, das Verhältniss festzustellen, in welchem ein Ding zu anderen Dingen steht, so ist klar, dass sie nicht zu der Erfassung eines Dinges an und für sich, d. h. ohne Rücksicht auf andere Dinge gelangen kann; denn unmittelbar für sich spricht ein Ding nur dann, wenn es Gegenstand der Sinne ist*). So gesprochen, wäre klar gewesen, was Erlenmeyer meint. Und die Auffassung, die er mit der Bezeichnung Constitution verbindet, würde mit der von Berzelius und Kolbe zusammenfallen, welch' letztere der Erforschung der Constitution die Aufgabe zuweisen, festzustellen, welche Functionen den einzelnen Atomen einer Verbindung zukommen im Vergleiche mit den Atomen anderer Verbindungen. So haben wir gesehen, dass Kolbe zwischen der hypothetischen Hydrokohlenensäure, der Ameisensäure und der Essigsäure folgende Beziehungen nachweist: die Ameisensäure ist Kohlenensäure, in welche für ein Atom des extraradicalen Sauerstoffs ein Atom Wasserstoff eingetreten ist, während die Essigsäure wieder als Ameisensäure aufgefasst werden muss, welche an Stelle dieses Wasserstoffatoms das Radical Methyl enthält:



Wir haben weiter gesehen, wie Kolbe von da aus zur Deutung der Constitution der übrigen Säuren, der Aldehyde, Alkohole u. s. w. fortschritt.

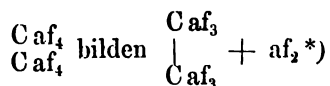
*) Ich weiss sehr wohl, dass auch die Anschauung nicht zur Erfassung eines Dinges an sich führt; ja ich bin sogar der Meinung, dass, wie ich in meiner Schrift „L. Feuerbach's Philosophie“ ausführte, mit der Aufstellung des „Dinges an sich“ ganz andere als wissenschaftliche Zwecke verwirklicht wurden. Das gehört aber nicht hierher; hier habe ich nur den Unterschied zwischen wissenschaftlicher und unwissenschaftlicher Chemie darzulegen. Die Vertreter der letzteren, die heutigen Structurchemiker, thun aber gerade so, als ob man die Constitution einer Verbindung mit dem blossen Auge wahrnehmen könnte.

Indess ist Erlenmeyer, vorausgesetzt, dass er Vorsteher des für die Aufgabe der Erforschung der Constitution hält, dieser Lösung nicht entfernt nahe gekommen; denn alle seine rationalen Formeln drücken nicht die Relationen der Verbindungen unter einander aus, sondern sie lassen jede Verbindung gleichsam für sich bestehen, es werden darin gleichwerthige Glieder angenommen, die kettenförmig an einander gereiht sind, deren Function er aber nicht begriffsmässig, sondern nur anschaulich, durch Zeichnungen ausdrücken kann.

Ich gehe nun in der Darlegung weiter.

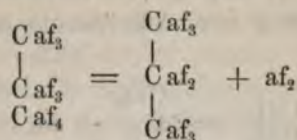
Bezeichne man mit C 1 Atom Kohlenstoff, mit af 1 Affinivalent irgend eines anderen Elementes, welches mit Kohlenstoff in Verbindung vorkommt, so könnten wir mit der Formel Caf_4 alle vollgesättigten Moleküle ausdrücken, welche ein Atom Kohlenstoff mit andern Elementen zu bilden im Stande sei.

Nun wisse man aber, dass es Zusammensetzungen gebe, in welchen 2, solche, in welchen 3 oder 4 oder 5 oder 6 oder 7 und mehr Atome Kohlenstoff mit einander in Verbindung stehen. Zusammensetzungen einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen könnten dadurch bewirkt werden, dass solche Verbindungen zusammentreffen, deren jede nur ein Atom enthält. Es könne dann eine solche Einwirkung derselben auf einander in der Weise stattfinden, dass af_2 ausgeschieden*) werden, und ein Affinivalent eines Atoms Kohlenstoff ein Affinivalent des anderen Atoms bindet, z. B.:



*) Die Bezeichnung „ausgeschieden“ sowie der Formelausdruck hierfür ist unrichtig; denn wenn die kettenförmige Aneinanderreihung der C-Atome dadurch bewerkstelligt wird, dass die Affinivalente sich gegenseitig binden, so bleibt die Summe der Affinivalente dieselbe, es wird kein Affinivalent ausgeschieden, nur die Bindungsfähigkeit differenten Atomen gegenüber wird entsprechend erniedrigt.

Es könne dann ferner auf Verbindungen von der Formel Caf_3 wieder eine Verbindung von der Formel Caf_4 einwirken af_3 und folgende Veränderung hervorbringen:



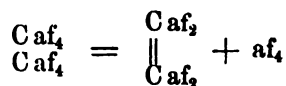
Erlenmeyer wendet nun dieses Schema noch einige Male an und schliesst mit „und so weiter fort“, ab; er glaubt so, dass damit die Sache ins Reine gebracht ist. Ich bin aber nicht dieser Meinung und muss ein wenig Halt machen. Früher (S. 192) hat Erlenmeyer behauptet, dass das Gesetz der multiplen Proportionen deshalb kein Gesetz sei, weil es keine Grenzen angebe bezüglich der Anzahl der elementaren Atome, die in Verbindung treten können. Seite 36 seines Lehrbuches bemerkt er „Ausser dem Gesetz, nach welchem sich die monogenen Elemente verbinden, sind kaum für zwei oder drei polygene Elemente die Verbindungsgesetze mit einiger Schärfe bestimmt worden.“ Zu den Elementen, für welche das Verbindungsgesetz entdeckt sei, rechnet er aber den Kohlenstoff, denn (l. c): „das Verbindungsgesetz des Kohlenstoffs lässt sich durch folgende Formel ausdrücken, wenn C 2 Gewichtstheile Kohlenstoff bedeutet:



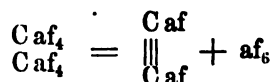
Nun frage ich: wie viel Kohlenstoffatome können sich in der bezeichneten Weise an einander reihen, was ist die Grenze für ihre Zahl? Erlenmeyer muss antworten, dass er das nicht anzugeben wisse; denn kein Chemiker der Welt kann es normal. Mit dieser Antwort ist aber wiederum bewiesen, dass man mittelst der Theorie der constanten Valenz ebenfalls nicht über Dalton hinauskommt. Erlenmeyer zeigt, dass den Anforderungen, welche er an das Gesetz der multiplen Proportionen stellt, durch seine Gesetze auch nicht zu genügen

vermag; er giebt sich nur einer Illusion hin, wenn er glaubt, über Dalton hinauszuragen; diese aufzuzeigen, habe ich schon S. 194 versprochen. Jetzt fahren wir weiter.

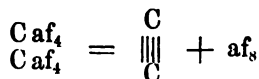
Es sei aber auch denkbar, dass zwei Verbindungen Caf_4 so auf einander wirken, dass af_4 austreten und zwei Affinivalente eines Atoms Kohlenstoff zwei Affinivalente des zweiten Atoms binden, wie folgt:



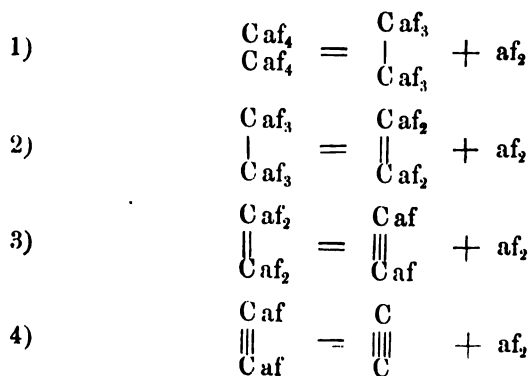
Zwei Verbindungen Caf_4 könnten bei ihrer Wechselwirkung auch af_6 verlieren, so dass drei Affinivalente eines Atoms Kohlenstoff drei Affinivalente des anderen binden müssen:



Schliesslich könne die Reaction so weit gehen, dass af_8 austreten und vier Affinivalente des einen Atoms Kohlenstoff mit vier Affinivalenten des anderen sich vereinigen müssen:



Es sei leicht zu verstehen, dass hier auch eine Stufenfolge stattfinden könne in der Weise, wie es folgende Schemata ausdrücken:



Erlenmeyer combinirt nun diese Schemata wieder unter einander und kommt damit zu solchen, welche jeder in Hülle und Fülle vorfinden kann, wenn er ein modernes Lehrbuch aufschlägt. Ich will den Leser damit verschonen, weil diese Schemata keine weiteren Anhaltspunkte für meine Kritik ergeben, diese richtet sich nur gegen das Fundament, nicht gegen die Etagen, welche man darauf gebaut. Wichtig ist für uns nur noch Folgendes: „So weit wir auch die Carbonide bis zu den allercomplicirtest zusammengesetzten verfolgen mögen, wir werden immer denselben Zusammenfügungsweisen der Kohlenstoffatome, welche wir in den wenigen angeführten Beispielen kennen gelernt haben, und nur diesen begegnen. Aus den vier Theilen Caf_3 , Caf_2 , Caf und C zu zwei, drei und mehreren in der verschiedensten Combinationsweise mit einander vereinigt, werden wir alle Carbonide, welche mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthalten, zusammengefügt finden. Nennen wir diese Theile Radicale, so haben wir in Caf_3 ein uniaffinis, in Caf_2 ein biaffines, in Caf ein triaaffinis und in C ein quadriaffines Radical.“ (Lehrbuch S. 68.)

Erlenmeyer behauptet also, dass der Kohlenstoff stets mit vier Affinivalenten wirke. Vereinigen sich mehrere Kohlenstoffatome chemisch mit einander, so bestünde die einfachste Bindungsart darin, dass die den Anfang und das Ende der Kette bildenden Kohlenstoffatome mit dem nachfolgenden, resp. vorangehenden Kohlenstoffatom je ein Affinivalent durch gegenseitige Bindung verlieren, während bei jedem der von jenen beiden eingeschlossenen Kohlenstoffglieder zwei solcher Affinivalente unwirksam gemacht werden. Wir haben (S. 70) gesehen, dass diese Art der Bindung schon von Kekulé durch die Formel:

$$\text{C}_n = 2n + 2 \text{ oder } \text{C}_n = 4n - (2n + 2)$$

ausgedrückt worden ist.

Wäre es nun möglich, mittelst dieser Annahme sämmtliche organische Verbindungen zu deuten, so dürften gegen dieselbe logische Gründe — etwas anderes sind die sachlichen, welche

Kolbe geltend macht und die ich später anführen werde – vielleicht nicht sprechen; ich will das nicht näher untersuchen, da das Resultat unserer Prüfung davon nicht berührt wird. Nun ist aber diese Deutung nicht ohne Weiteres durchführbar. Denn durch die Annahme eines stets mit vier Affinivalenten wirksamen Kohlenstoffatoms werden noch andere Hypothesen nothwendig; so wir müssen supponiren, dass bei den C-Atomen auch zwei und drei Affinivalente durch gegenseitige Bindung unwirksam gemacht werden, wenn Theorie und Thatsachen übereinstimmen sollen. Nun erhebt sich die Frage: Wo sind die Thatsachen, welche dieses Verfahren rechtfertigen? Wo sind die Kriterien, durch welche man die organischen Körper mit einfacher, zweifacher und dreifacher Bindung von einander unterscheidet? Diese Unterscheidungsmerkmale können aber nicht angegeben werden; wir haben gar kein Mittel an der Hand, um zu untersuchen, ob eine ein-, zwei- oder dreifache Bindung vorliegt; das einzig Zwingende liegt in der Formel und in dem Dogma von der unveränderlichen Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs. Und nun wird es uns wieder klar, dass diese Hypothese gar nicht so begründet werden darf. Wir müssen zuerst zu zeigen vermögen, dass Bindungen von solch verschiedener Art bei den organischen Körpern vorliegen, und dass diese Bindungen erst gedeutet werden können, wenn man die Hypothese von einem constant vierwerthigen Kohlenstoff aufstellt; die Thatsachen sind es, aus welchen die Hypothese hervorzugehen hat, diese müssen zu dem Princip nöthigen, während es dem Geist der exacten Forschung ganz entgegengesetzt ist, nach dem Princip jene zurecht zu stützen. Das ganze Verfahren Erlenmeyer's ist auch hier nichts anderes als ein *circulus in demonstrando*. Denn die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs wird nur bewiesen durch die Annahme einer ein-, zwei- und dreifachen Bindung und diese wiederum durch jene.

Das ganze Beweisverfahren ist also ebenso falsch, ebenso unerlaubt, als jenes, welches Erlenmeyer zur Aufstellung gesättigter und ungesättigter Verbindungen vorführte. Denn

wenn die Idee der constanten Valenz nur unter der weiteren Annahme einer ein-, zwei- und dreifachen Bindung der Atome haltbar ist, so darf offenbar die Idee einer ein-, zwei- und dreifachen Bindung nicht aus der Annahme einer constanten Valenz abgeleitet werden oder umgekehrt. In beiden Fällen, zur Annahme gesättigter und ungesättigter Verbindungen und zur Annahme einer ein-, zwei- und dreifachen Bindung, bedürfen wir demnach objectiver, sachlicher Gründe; diese beizubringen, ist aber den Structurchemikern nicht gelungen, weshalb ich mich für befugt erachte zu erklären, dass das ganze System auf Fehlschlüssen ruht.

Damit habe ich die logische Prüfung der Structurtheorie beendet. Ich will nun noch eine Frage beantworten, welche dem Leser wohl schon lange auf den Lippen schwebt. An der ganzen Theorie Erlenmeyer's, an der Art, wie er sich mit Vorgängern auseinandersetzt, wie er begründet, wie er seine Folgerungen zieht, haben wir nichts gefunden, was ohne Einschränkung anzuerkennen wäre. Was berechtigt uns trotzdem Erlenmeyer höher zu stellen, als die übrigen Structurchemiker?

Um diese Frage zu beantworten, bitte ich den Leser nachzusehen, wie z. B. Wislicenus in der sechsten Auflage des Strecker'schen Lehrbuches der organischen Chemie (S. 44 — 64) die Theorie der chemischen Structur darlegt. Wer dies studirt, ohne zu wissen, wie man bei einer theoretischen Darstellung zu verfahren hat, wie demonstriert werden muss — man kann heutzutage trotzdem ein berühmter Chemiker werden —, der gewinnt den Eindruck, dass es sich bei der Lehre von der chemischen Structur um eine Beschreibung angeschauter Dinge handle. Ein Baumeister, der dies liest, muss zu der Ueberzeugung kommen, dass, wie er Holzstücke durch Blatt-, Schlitz-, Keilzapfen u. s. w. verbindet, auch der Chemiker die Atome an einander zu binden vermöge, er muss glauben, dass ihre Bindungen, ebenso wie die seinigen, dem Auge sichtbar gemacht oder durch Zeichnungen veranschaulicht werden können. Hier ist jede Ahnung von der Bedeutung

der behandelten Probleme verschwunden. Man würde gerade so verfahren dürfen, wenn man den Verlauf von einem animirten Gesellschaftsabend zu schildern hätte: Gruppen bilden sich da, Gruppen bilden sich dort, beim Schmolliren verketten sich die Paare mit einem, beim Tanzen mit zwei Armen, Cotillontouren würden sehr hübsch die Stellung der Atome in einem kohlenstoffreichen Molekül veranschaulichen; und nur der Umstand, dass dem Menschen nicht drei und vier Arme gegeben sind, würde die Uebereinstimmung des Bildes beeinträchtigen.

Wie der Anatom den Verlauf, die Verzweigungen und die Anastomosen von Arterien, Venen, Nerven, Lymphgefässen beschreibt und zeichnet, weil er sie mit dem Auge wahrnimmt, mit dem Scalpell aufweist, so beschreibt Wislicenus die Verkettungen der Atome, als ob er sie mit den Augen gesehen, mit den Fingern gelöst hätte.

Durch eine solche Behandlung einer demonstrativen Wissenschaft wird das kritische Denkvermögen des Lesers zerstört. Kritik ist ohnedies nur — leider — die Sache Weniger. Und wenn sie vorhanden ist, gegen was soll sie sich in einem solchen Falle richten? Der Leser sucht bei seinem Autor Belehrung; dieser trägt ihm aber Alles so vor, als ob er gesichene Dinge mittheile, über feststehende Thatsachen referire. Wenn aber die Kritik sich gegen mitgetheilte Thatsachen kehrt, so hört sie auf, wissenschaftliche Kritik zu sein, sie wird zum Richter über die sittlichen Qualitäten des Darstellenden, denn sie setzt seine Wahrheitsliebe in Zweifel. Solcher Gefahr begegnen wir bei der demonstrirenden Methode, wie sie Erlenmeyer wenigstens versucht hat, nicht. Hier bleiben wir auf der Höhe der wissenschaftlichen Kritik, welche eine inductiv logische und eine rein materiale sein kann. Die inductiv logische Kritik besteht darin, dass gezeigt wird, wie die Principien gebildet worden sind, sie untersucht den Weg, der von den Thatsachen zu den Principien führt, sie vergleicht ferner die Principien unter sich und schliesst damit ab, dass sie die Anwendung dieser an den Thatsachen erprobt, die ursprünglich

nicht zur Aufstellung gedient haben, aber doch darunter subsumirt werden müssen. Die Operation ist also eine synthetisch-analytische; denn wir steigen von den Thatsachen zu den Principien empor, kehren wieder zurück und zerlegen das Princip in Thatsachen, indem wir es mit diesen vergleichen. Auf diese Art der Kritik ist der grösste Werth zu legen, weil durch sie allein es möglich wird, alle gemachten Fehler aufzudecken.

Nur einen Theil dieser Kritik bildet die rein materiale. Sie ist wesentlich analytisch, sie ergreift das Princip, wie sie es vorfindet, sie bekümmert sich nicht um die Entstehung desselben, sondern vergleicht es nur mit den Thatsachen. Sie ist verhältnissmässig leichter und kann von jedem geübt werden, dem damit nicht vereinbare Thatsachen bekannt sind. Aber sie ist nicht gründlich genug, sie überzeugt nicht, weil die scholastische Denkweise stets Secundärhypothesen aufstellt, welche die Einheit von Idee und Wirklichkeit künstlich wahren; die rein materiale Kritik scheinbar zu widerlegen, fällt nicht schwer. Wenn z. B. einerseits behauptet wird, der Stickstoff sei unter allen Umständen fünfatomig und es wird andererseits verwiesen auf das Stickoxydul, Stickoxyd, Untersalpetersäure, Ammoniak u. s. w., so entgegnet der scholastische Chemiker: ja, das sind ungesättigte Verbindungen, und der Kritiker ist scheinbar widerlegt, er muss schweigen, wenn er nicht im Stande ist, den Kniff aufzudecken, der hier in der Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Verbindungen liegt.

Beide Formen der Kritik kann man gegen Erlenmeyer, Kekulé, Lothar Meyer und Andere anwenden, aber nicht gegen Wislicenus. Denn dieser abstrahirt nicht, er folgert nicht, er begründet nicht, er beschreibt nur. Dem Kritiker bliebe nichts anderes übrig, als ihm durch das ganze Lehrbuch Seite für Seite zu folgen. Aber das hat seine Schwierigkeiten! Dieses Lehrbuch, welches merkwürdiger Weise als ein „kurzes“ betitelt ist, hat — 1154 Seiten, schreibe eintausend einhundert vierundfünfzig Seiten, die Vorrede ungerechnet, welche auch sehr interessante Punkte enthält. Dann hat Wislicenus

216 Grund der buntfarbigen Terminologie

auch seine eigene Terminologie; diese Eigenschaft theilt er freilich mit jedem richtigen modernen Chemiker; denn da keiner recht weiss, wo er hinaus soll oder will, so sucht jeder seine Armuth an reellen Gedanken durch neue Wortbildungen zu verdecken; der gutmüthige Leser ist nämlich sehr geneigt zu glauben, dass mit einem neuen Wort auch ein neuer Begriff zu verbinden sei; allerdings sollte es so sein, aber darauf gründet sich eben der Kunstgriff und den haben die Scholastiker aller Zeiten und Richtungen mit staunenswerthem Erfolge in Anwendung gebracht *).

Und schliesslich schreibt Wislicenus ein Deutsch, das den Kritiker nöthigen würde, auf eine Erörterung der Grundlagen jeder wissenschaftlichen Bildung einzugehen. Nachdem Kolbe einige Sätze von Wislicenus citirt hat, äussert er sich darüber also: „Wenn es schon dem erfahrenen Chemiker zum Theil unmöglich ist, sich klar zu machen, was der Autor in vorstehenden Sätzen hat sagen wollen, darf es da Wunder nehmen, dass dem beginnenden Chemiker beim Lesen jenes Lehrbuchs unwillkürlich die Worte entschlüpfen: ‚Mir wird von alle dem so dumm ff?‘“ **).

*) Kolbe hat in seiner Blumenlese eine Reihe solcher Wislicenus'scher Worte und Wortbildungen zusammengestellt; ich erlaube mir, einige hierher zu setzen: „Ingredienzaffinität, Ingredienzpartikelchen, Verbindungsmolekül, Energie der Eigenbewegung der Atome auch nach dem Zusammenprallen mit anderen, intramolekulare Gleichgewichtslagen, Multivalent, Elementenfamilien, Elementartriaden, Stickstofftrihydrür, Nitrogenpentoxyd, Dinitryloxyd, Nitrylhydrat, Carbontetroxyd, Krystallwasserbrom, Carboxyldichlorür, ozonidische Superoxyde, hexahydratische Schwefelsäure“ u. s. w.

**) Die Sucht, durch neue Wortbildungen Veränderungen in der Wissenschaft zu bewirken und sich so bekannt zu machen, scheint ein altes Uebel der Chemiker zu sein; schon Berzelius hat dasselbe in zweifacher Hinsicht bekämpft. So bemerkt er im Jahresbericht für 1836 Folgendes: „Es wird für die Chemiker immer mehr nothwendig, ihre Ohren gehörig abzuhärten. Täglich werden eine Menge neuer ternärer Verbindungen entdeckt, für die gegenwärtig kein rationelles Nomenclatur-Princip möglich ist und für die man aus dem Lateinischen und Griechischen Namen zusammengesetzt, die von irgend einer Eigenschaft des Körpers abgeleitet werden, ohne dass man auf den Wohlklang die geringste Rücksicht nimmt. Nur im Laufe des verflossenen Jahres ist die

Solche Ausstellungen haben wir an Erlenmeyer nicht zu machen. Dieser drückt sich gewandt, aber nicht völlig klar aus, er hat ein Ziel im Auge und dieses ist kein gemeines; wäre es ihm möglich gewesen, dasselbe zu erreichen, so müssten wir ihn zu den bedeutendsten Chemikern rechnen, die je gelebt haben. Sein Hauptfehler liegt darin, dass er die Leistungsfähigkeit des jeweiligen Standes unserer Wissenschaft und seine eigene überschätzt hat. So was stimmt ernst und wehmüthig; es ist mir selbst schwer angekommen, so zu urtheilen, wie ich gethan; aber in der Wissenschaft giebt es keine argumenta ad misericordiam! Die kalte, mitleidslose Göttin fordert oft genug, dass wir in ihrem Dienste unsere eigenen Kinder verwerfen. Das Herz gehört in das bürgerliche Leben, nicht in die Wissenschaft.

Wissenschaft mit folgenden ohrenzerreissenden Namen bereichert worden: Peucil, Peucedanin, Pittakal, Mercaptum, Mercaptan, Thialöl etc. Man sieht, wie nothwendig es ist, dass diejenigen, welche Entdeckungen in der Wissenschaft machen, dieselbe nicht mit Kakophonien überhäufen." (l. c. S. 334.) Gegen neue Wortbildungen ohne jeglichen Grund bemerkt er mit sarkastischer Kürze: „Jeder will sich in den Wissenschaften gerne ein Ansehen geben. Wenn man nichts anderes als unnöthige Namenveränderungen mitzutheilen hat, so sind die Wissenschaften für solche Geschenke nicht grossen Dank schuldig." (Jahresbericht für 1836, XV. Bd., S. 300.)

Bei den modernen Chemikern hat dieses Unwesen eine schwindelnde Höhe erreicht, hier schafft sich jeder seine eigene Nomenclatur; die Hauptsache ist wohl folgende: Die moderne Chemie hat keinen gemeinsamen Mittelpunkt, keine oberste Autorität, sie ist, wenn ich so sagen darf, Subjectivismus, jeder denkt hier auf eigene Faust. Nun vermag aber keiner ihrer Vertreter seine leitenden Principien klar zu definiren; was er denkt und wodurch er sich von einer anderen Auffassung unterscheidet, das vermag er nicht deutlich zu sagen, weil ihm nichts klar Gedachtes vorliegt. Er hilft sich nun mit der Bildung eines neuen Wortes und ist so naiv zu glauben, dass er jetzt der Verpflichtung überhoben sei, für das neue Zeichen auch den neuen Inhalt beizubringen.

Beilage zum VIII. Capitel.

Couper's Theorie.

Die Ansicht Ladenburg's, dass die von Couper für die Essigsäure und den Alkohol gegebenen Formeln dem Sinne nach mit denen von Kolbe hierfür aufgestellten übereinstimmen, und nur in der Schreibweise Verschiedenheiten liegen, ist aber nicht einmal zutreffend. In Couper's Abhandlung: „Ueber eine neue chemische Theorie“, *Annalen der Chemie*, Bd. 109, S. 46 — 51, finden wir zuerst diese kettenförmig gegliederten Formeln, welche gerade Kolbe verwirft, weil darin alle Glieder der Kette gleichen Rang haben. Da Couper's Abhandlung für die Structurchemie von fundamentaler Bedeutung geworden ist — auch Lothar Meyer gesteht ihr eine solche zu — so gebe ich im Nachstehenden eine Skizze ihres Gedankenganges.

Couper geht, wie er sagt, bis zu den Elementen selbst zurück. Er unterscheidet eine Gradverwandtschaft und eine Wahlverwandtschaft; erstere ist diejenige, die ein Element auf ein anderes ausübt, mit welchem es sich in mehreren bestimmten Proportionen vereinigen kann; sie bezeichnet also dasjenige, was fünf Jahre vor Couper Frankland als die Sättigungscapazität der Grundstoffe bezeichnet hat. Letztere ist diejenige Verwandtschaft, welche zwischen verschiedenen Elementen mit verschiedener Intensität stattfindet. Die Gradverwandtschaft des Kohlenstoffs findet Couper in den Formeln CO_2 (Kohlenoxyd) und CO_4 (Kohlensäure) repräsentirt, worin $\text{C} = 12$, $\text{O} = 8$ angenommen wird.

Die Wahlverwandtschaft des Kohlenstoffs charakterisirt Couper durch folgende Züge: 1) Er verbindet sich mit gleichen Aequivalentzahlen Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel u. a., welche Elemente sich gegenseitig vertreten können, um dem Verbindungsvermögen des Kohlenstoffs zu genügen; 2) er verbindet sich mit sich selbst. Bezüglich dieser zweiten Eigenschaft sagt Couper: „Auf diese ist, wie ich glaube, hier zum ersten Male aufmerksam gemacht worden; dieselbe scheint mir über die wichtige und bisher unerklärte Thatsache der Kohlenstoffmoleküle in den organischen Verbindungen Aufschluss zu geben. In den Verbindungen, in welchen 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w. Kohlenstoffmoleküle an einander gebunden sind, ist es der Kohlenstoff, welcher dem Kohlenstoff als Band dient.“

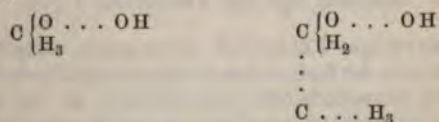
Couper irrt nun darin, wenn er glaubt, dass er in der Annahme einer Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs mit sich selbst etwas ganz Neues vorbringe. Dieser Gedanke ist schon in der Berzelius'schen Paarungstheorie enthalten, wurde von Kolbe übernommen und zieht sich durch

alle Arbeiten, welche dieser vom Jahre 1845 ausführte. Berzelius betrachtete die Trichloressigsäure als eine mit Kohlensesquichlorid gepaarte Oxalensäure und formulirte sie: $\text{C}\text{O}_3 + \text{C}\text{Cl}_3$. Im Jahre 1845 entdeckte Kolbe die „Chlorkohlenunterschwefelsäure“ (Trichlormethylsulfonsäure), führte dann die Synthese der „Chlorkohlenoxalsäure“ (Trichloressigsäure) aus; die Zusammensetzung der ersteren wurde durch die Formel: $\text{H}\text{O} + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{S}_2\text{O}_5$, die der letzteren durch $\text{H}\text{O} + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{C}_2\text{O}_3$ interpretirt. Hier wird also der Fähigkeit des Schwefels, sich mit einem kohlenstoffhaltigen Radical zu vereinigen, die gleiche des Kohlenstoffs geradezu gegenüber gestellt. Ich meine, klarer könnte die Idee der Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs mit sich selbst nicht ausgedrückt werden.

Wenn also Kekulé und Couper sich das Verdienst zuschreiben, die Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs mit sich entdeckt zu haben und die anderen modernen Chemiker sie in diesem Anspruche unterstützen, so legen sie miteinander eine grobe Unkenntniss der geschichtlichen Entwicklung dieser Idee an den Tag.

Dagegen ist die Art und Weise, wie Couper die Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs mit dem Kohlenstoff nun im Besonderen sich vorstellt, ganz sein unbestrittenes Eigenthum. Er sagt: „Alle Verbindungen des Kohlenstoffs lassen sich auf zwei Typen zurückführen. Der eine derselben ist repräsentirt durch das Symbol $n\text{C}\text{M}_4$; der andere ist repräsentirt durch das Symbol $n\text{C}\text{M}_4 - m\text{M}_2$, wo $m < n$ ist, oder auch durch $n\text{C}\text{M}_4 + m\text{C}\text{M}_2$, wo $n = 0$ werden kann.“

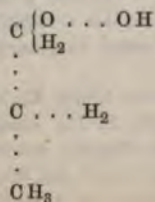
Als Beispiele für den ersten Typus führt Couper die Alkohole, die fetten Säuren, die Glycole an. Für den Methyl- und Aethylalkohol giebt er die Formeln:



Hier wird die Verbindungsgrenze für den Kohlenstoff = 4 gesetzt, da darin der Kohlenstoff mit 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff verbunden ist; „dieses Atom Sauerstoff, dessen Verbindungsvermögen = 2 ist, ist wiederum mit einem anderen Sauerstoffatom vereinigt, welches seinerseits mit 1 Atom Wasserstoff verbunden ist“.

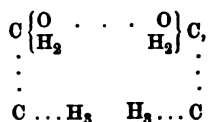
In dem Aethylalkohol befriedige ein jedes von den beiden Kohlenstoffatomen sein Verbindungsvermögen einerseits durch Vereinigung mit 3 Atomen Wasserstoff oder Wasserstoff und Sauerstoff, und andererseits durch Vereinigung mit dem anderen Kohlenstoffatom.

In dem Propylalkohol:

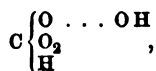


sei das Verbindungsvermögen des in der Mitte gelegenen Kohlenstoffatoms für den Wasserstoff auf zwei reducirt, weil es mit jedem der beiden anderen Kohlenstoffatome chemisch verbunden ist.

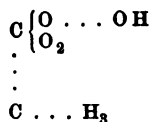
Die Zusammensetzung des Aethers sei:



die der Ameisensäure:



der Essigsäure:



Wenn Ladenburg bezüglich dieser Formeln glaubt, dass die darin ausgesprochenen Ideen mit denen Kolbe's identisch sind, so ist dies nur wiederum ein Beweis, dass er Kolbe nicht versteht. Couper's Formeln sind richtige Structurformeln, einen kleinen Umstand abgerechnet: Couper setzt das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8, das Sättigungsvermögen des-

selben aber = 2. Demnach läge der Verbindung $\text{C} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \dots \text{OH} \\ \text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ und äbn-

lichen ein sechsatomiger Kohlenstoff zu Grunde. Möglicherweise hat hier Couper die aus der Radicaltheorie stammende Unterscheidung extra- und intraradicaler Sauerstoffatome vorgeschwebt; er hat sie aber nicht durchgeführt und dadurch ist seine Theorie schief geworden.

Darin aber, dass Couper nicht zu definiren versteht, ist er wiederum ganz Vorbild der Structurchemiker: Couper liest mechanisch ab, was die Formel an und für sich schon sagt; welches aber die Functionen der Atome im Vergleich zu den Atomen anderer Verbindungen sind, das giebt er nicht an; und gerade dies wäre das Wichtigste und hierauf legt Kolbe den Nachdruck.

Couper's Theorie hat Alexander Butlerow (l. c. S. 51—66) mit ausführlichen Bemerkungen begleitet. Ein Interesse vermag ich diesen Bemerkungen nicht beizulegen; aber interessant ist der Schluss: „Ich lege — sagt dort Butlerow — keinen grossen Werth auf diese theoretische Ansicht, und übergebe sie der Oeffentlichkeit nur aus dem Grunde, weil sie vielleicht die Veranlassung zu manchen Versuchen in einer neuen Richtung sein wird.“

Ich glaube, dass Butlerow hierin Kekulé's kaufmännische Praxis nachgeahmt hat, die ich oben S. 178 charakterisirt habe, und welche darin besteht, dass man eine Theorie stückweise und anfänglich unter einer sehr bescheidenen Etiquette auf den Markt bringt und sieht, ob sich Abnehmer dafür vorfinden; findet der Artikel Absatz, so ist Nachschub in

Bereitschaft und die Etiquette wird demgemäss immer klangvoller, bis schliesslich eine grosse, wichtige Entdeckung daraus wird und eine neue Epoche der Wissenschaft von da ab datirt.

Ich meine, dass der, welcher es redlich mit der Wissenschaft meint, ein solches Verfahren weder aufstellen noch befolgen soll. Eine Theorie, auf welche der eigene Urheber vorerst keinen Werth zu legen vermag, erlangt diesen auch nicht und wenn sie von Hunderten und Tausenden gläubig aufgenommen wird. *Ab initio nullum, semper nullum!*

In der wahren Wissenschaft heisst es nicht: die Menge thut es! In ihr wirkt und darf nur wirken der geistige Gehalt. Und ob dieser von einem Zweiten, Dritten u. s. w. sofort erkannt wird, das ist eine Sache, die nur die Person, den jeweiligen Träger angeht; diese aber wechselt, während der Werth übertragbar und somit bleibend ist. Eine Wahrheit, die einmal ausgesprochen, kann in ihrer Entwicklung und Verbreitung gehemmt werden; aber aus der Welt geschafft wird sie nie: das ist der Trost für diejenigen, welche nichts suchen als die Wahrheit.

IX.

Das Dogma von der constanten und wechselnden Valenz nach Lothar Meyer, Alexander Naumann, A. Wurtz, Sell und Büchner.

In dem VIII. Capitel habe ich Erlenmeyer's Ideengang Schritt für Schritt verfolgt und die Unrichtigkeit desselben vom Standpunkte der inductiven Logik erschöpfend nachgewiesen. Damit habe ich der Structurchemie ihr Fundament entzogen, ich habe ferner gezeigt, dass ihr das innere Gefüge mangelt. Es ist klar, dass ein Gebäude ohne Fundament nicht bestehen kann, dass es in sich selbst zusammenstürzen muss, wenn ihre Mauern nicht fest unter einander verbunden sind. Ich könnte meine Kritik eigentlich schliessen. Aber die eigenthümliche Natur dieser Richtung verhindert mich, meine Aufgabe jetzt schon als vollendet anzusehen. Es sind verschiedene Erwägungen, die mich veranlassen, fortzufahren. Alle modernen Chemiker liefern eine erschreckend deutliche und breite Illustration des Satzes, den der geistvolle Lichtenberg schon vor hundert Jahren ausgesprochen hat und der also lautet: „Wer nur Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.“ Der moderne Chemiker versteht nur Chemie, d. h. er kennt einen ungeheuren Haufen von Thatsachen, Apparaten und analytischen Methoden, den er mit den ärmlichen Mitteln eines ungeschulten Geistes zu ordnen versucht.

Vor Allem ist es ihm versagt, einen einfachen, logisch-geschlossenen Gedankengang zu verfolgen und ihn gebührend zu würdigen. Die Einfachheit verführt ihn, er hält das Ein-

fache für leicht, er glaubt, dass das, was mit wenigen und schlichten Worten Jedermann deutlich gemacht werden kann, auch nur mit geringen Mitteln erzeugt worden sei, er verwechselt Idee und Apparat, er hält sich für reicher an jenen, weil er reicher an diesen ist. Wer bis zu den Quellen der Wissenschaft zurückgeht, wer die Schriften eines Dalton, eines Berzelius studirt in der redlichen Absicht, daraus etwas zu lernen, der ist freilich erstaunt, in welcher schmuckloser Weise hier die schwierigsten Probleme formulirt und gelöst sind. Namentlich zeichnet sich Berzelius durch ein eminentes Darstellungsvermögen und einen wunderbaren Tief- und Weitblick aus.

Sätze, deren Erbringung das Resultat arbeitsvoller Jahre ist, werden bei ihm in eine Form gekleidet, in der sie sich ausnehmen, als wenn sie sich von selbst verstünden. Und dies bewirkt allein die Einheit seines Gedankenganges; denn aposteriorische Wahrheiten werden sofort zu sogenannten apriorischen, wenn sie entsprechend vorgetragen, vermittelt werden. Davon hat der moderne Chemiker keine Ahnung; Geschichte kennt er nicht, er weiss nicht, welche tausende von Schwierigkeiten zu überwinden waren, um die Grundverbindungsgesetze zu finden. Er hat sich nie gefragt: was wäre aus der Chemie geworden, wenn ihr Dalton nicht die Atomtheorie gegeben und, wenn diese nicht Berzelius durch die Arbeit eines rastlosen und langen Lebens über allen Zweifel sicher gestellt hätte. Er hat, wie es scheint, nie gehört von jenem geistreichen und höchst fleissigen deutschen Gelehrten Namens Richter*), der die scharfsinnigsten Berechnungen und Arbeiten ausführte, um die „Massenverhältnisse“ zu finden, in welchen sich die Körper verbinden, der bestrebt war, der Chemie eine rein mathematische Form zu geben und der doch nur sehr wenig fertig brachte, eben weil, wie Berzelius sagt,

*) Vergl. Berzelius, Lehrbuch etc. I. Aufl., III. Bd., I. Abth., S. 18; ferner Meissner a. a. O., S. 8—27; der letztere widmet Richter, diesem unglücklichen deutschen Gelehrten, eine Huldigung, die doch zu weitgehend sein dürfte.

seine Einbildungskraft sich nicht immer durch die Erfahrung leiten liess.

Berzelius hat schon vor bald fünfzig Jahren das Wesen der modernen Richtung klar erkannt. Denn wenn er gegen Dumas bemerkt, dass das Fundament der Definition der chemischen Typen nur willkürlich sei und die ganze Vorstellung auf einer unmöglich auszumittelnden Grundlage ruhe, so lässt sich dies von jeder Definition behaupten, die nachmals von der modernen Schule ausgegeben wurde. Es sind Blasen, die in dem Gehirne ihrer Vertreter aufsteigen, und denen keine Realität zukommt. Wenn derselbe Berzelius mit ironischem Lächeln gegen denselben Dumas gewendet sagt: „Ich habe den Irrthum begangen zu vermuthen, dass die Natur der Verbindungen abhängt von der Natur der Elemente; er zeigt dagegen, dass die Natur der Elemente nichts damit zu thun habe und dass der Einfluss der Elemente auf die Eigenschaften der Verbindungen nur von ihrer Lagerung abhängt“ —, so hat er damit die treffendste, bündigste Kritik der gesamten modernen Chemie geliefert und kein Mensch ist im Stande, heute etwas Besseres zu sagen.

Obwohl schon 1877 meine „Grundlage“, 1879 meine „Entwicklung der modernen Chemie“ erschienen ist, wo ich Dumas', Laurent's und Gerhardt's Leistungen einer gründlichen Kritik unterwarf, so scheint doch keiner von unseren modernen Theoretikern gemerkt zu haben, dass dort Fragen behandelt wurden, die eben für die Gegenwart von grösstem Interesse sind. Es ist charakteristisch für diese Herren, dass jeder für sich besteht, keiner in Fühlung mit dem Andern steht, jeder glaubt, dass die Wissenschaft mit ihm begonnen habe; sie gewahrten nicht, dass man ihre Geistesblößen enthüllte, als das Wesen dieser Gründer dargelegt wurde. Der grosse Berzelius ist für sie ein Pedant, der verdienstvollste Chemiker der Gegenwart ist „mit seinen Ansichten gealtert“ und Liebig gebrauchen sie nur als Aushängeschild für ihre „Annalen“. Dazu allein ist er ihnen gut, nachdem sein Geist längst von ihnen gewichen ist.

Würde ich die Structurchemie nun aber aus zwei oder drei Trägern bestehen lassen, so würde ich damit sehr wenig erreichen; denn jeder Andere, den ich vergessen, würde vernünftig sagen: „Da bin ich gar nicht gemeint, das geht mich gar nichts an, denn meine Theorie beweist Alles.“ Ich muss es also gründlicher nehmen. Zum Glück bin ich in der Lage, mich auf den Ausspruch meines geehrten Vorgängers, des Geschichtsschreibers der modernen Chemie, auf Herrn Ladenburg berufen zu können, welcher in der Vorrede sich also vernehmen lässt: „Ist mir dies — nämlich maassvoll und frei von Vorurtheilen zu sein — vielleicht nicht immer gelungen, soll ich hier und dort die Verdienste Mancher geschmälert (es sind zum Glück nur drei, die sich hierüber beklagen können, nämlich Berzelius, Kolbe und Frankland, dafür hat er die Verdienste vieler Anderer um so mehr vergrössert! R.), die Anderer unverhältnissmässig begünstigt haben (eine sehr richtige Vermuthung! R.), so ist dies absichtslos geschehen; war ich vielleicht hart in meinem Urtheil (es war immer weich wie Butter! R.), so war ich doch frei von persönlicher Gereiztheit (L. hatte zu dieser keinen Grund! R.) und es war stets nur die Sache, welche ich angegriffen habe. (Sollte heissen: es waren stets nur Interessen, die ich zu vertreten hatte! R.) Bin ich der historischen Wahrheit in einigen Fällen zu nahe getreten (unnütze Besorgniss: Niemand hat ihn in deren Nähe gesehen! R.), ist es mir nicht gelungen, den Anforderungen eines Jeden gerecht zu werden (Herr L. hat darin viel mehr geleistet als anderen Menschenkindern zu leisten möglich ist! R.), so bin ich gern bereit, meinen Irrthum zu berichtigen, sobald man mich eines Besseren überzeugt hat.“ Ich bin gerne bereit, Herrn L. zu überzeugen, wenn er mir nur gütigst angiebt, wie ich zu der Höhe seiner Ohren gelangen kann. Ich habe nämlich in den genannten Schriften schon verschiedene, nicht sehr kleine Irrthümer des Herrn L. aufgedeckt; aber ich habe nicht gemerkt, dass er etwas davon gehört hätte.

Herr L. schliesst seine Vorrede mit der Bitte, dass man seine Schrift „mit Nachsicht“ beurtheilen möge. Auf solche

mache ich nun keinen Anspruch. Im Gegentheil: je nachsichtsloser man mich beurtheilt, desto mehr hoffe ich dabei zu lernen. Ich will, dass die Wahrheit herauskommt, und aus diesem sonderbaren Grunde, lieber Leser, schreibe ich meine Bücher; ich greife nur an, um ordentlich widerlegt zu werden, und ich weiss, dass die Wahrheit mir auch dann noch liebenswerth erscheint, wenn ich ihr nicht nahe gekommen wäre, ja wenn das Suchen nach ihr mir nur Unangenehmes eingetragen hätte und noch ferner eintragen würde.

Wenn ich nun über die Art und Weise, wie die Anforderungen der Einzelnen zu befriedigen sind, etwas abweichend von Ladenburg denke, so stimme ich doch darin mit ihm überein, dass dieselben möglichst berücksichtigt werden müssen. Wir leben ja glücklicher Weise in einer Zeit, wo jeder, der eine Retorte zu reinigen und zu füllen versteht, Anspruch hat, als Förderer, wenn auch nicht als Reiniger der Wissenschaft angesehen zu werden. Es wäre nicht am Platze, wenigstens vorläufig, wenn ich diesen sauberen Gebrauch allzu sehr ausser Augen setzte.

Ich werde also hierin die Mode respectiren; aber ich muss mir einige Concessionen zugestehen. Jeder moderne Chemiker hat, wie wiederholt bemerkt, sein eigenes System, seine eigene Logik und seine eigene Sprache. Ich glaube im Allgemeinen gezeigt zu haben, wie man so ein System in seine Bestandtheile zerlegt, eine so krause Logik entwirrt und diese vielzüngigen Sprachen in vielleicht nicht schönes, aber doch verständliches Deutsch übersetzt. Aber — ich sage es mit Erröthen — das Resultat meiner Bemühung hat meinem Kraftaufwand nur sehr wenig entsprochen. Ich habe die Fundamente mit peinlicher Aufmerksamkeit durchsucht, um wenigstens einige Goldkörner für meine Mühe zu finden, aber ich fand fast nur Sand und Spreu. Was von edlem Metalle war, das stammte aus ganz anderen Geisteswerkstätten, und das einzige Vergnügen, welches ich bei meiner tristen Arbeit empfand, war, dass ich trotz der absonderlichen Umgebung dessen Werth und Ursprung erkannte und es seinen wahren Eigenthümern

zustellen durfte. Ich bin darüber etwas verdrossen geworden und muss mir einige Erleichterung verschaffen. Dieselbe besteht darin, dass ich die modernen Systeme, die ich jetzt noch besprechen will, nicht mehr vollständig zerlege, sondern nur in einzelnen Theilen mustere und besonders interessante Stücke vorweise.

Es wird auch auf diese Weise nicht viel herauskommen, ja ich fürchte, dass ich summa summarum dasselbe Resultat erhalte, wie Ladenburg, nämlich so: ich werde um so näher an die historische Wahrheit herankommen, je weiter ich mich von den Ansprüchen der Person entferne, während Ladenburg sich um so weiter von der historischen Wahrheit entfernt hat, je mehr er den Anforderungen der Person Genüge leistete.

Zu den bedeutenderen der modernen Chemiker gehört ohne Zweifel Lothar Meyer. Er hat im Jahre 1864 ein nicht sehr starkes Schriftchen über die modernen Theorien der Chemie erscheinen lassen, welches mehrere Auflagen erlebte; mit jeder ist es dicker und äusserlich ansehnlicher geworden, bis schliesslich die vierte Auflage in zwei Bände getheilt werden musste. Ich darf mir die Anerkennung aussprechen, dass ich zu den fleissigsten Studenten des Herrn Lothar Meyer gehöre; denn ich habe sein Werk in der ersten, zweiten und vierten Auflage aufmerksamst studirt und es wäre mir möglich, eine Art von Frequenzzeugniss hierfür beizubringen, in der Form einer ansehnlichen Masse von Excerpten, die ich aus den genannten Auflagen gemacht. Aber L. Meyer hat den Erwartungen, die ich anfänglich auf ihn setzte, sehr wenig entsprochen; es hat mir geschienen, dass sein Werk, je dicker es an Umfang, um so dünner an Gehalt geworden ist. Demnach wäre die jetzige Auflage, die vierte, die gehaltloseste, und wenn ich gerade diese zum Gegenstande meiner Kritik mache, so geschieht das nicht aus Malice, sondern aus folgender Erwägung. Würde ich eine frühere, meines Erachtens bessere Auflage wählen, so würde mir Herr L. Meyer erklären oder erklären lassen — denn er sitzt hoch

zu Rosse und ich bin nur ein schlichter Fussgänger —, dass er als Naturforscher mit der Wissenschaft fortgeschritten sei — es ist dies ja eine der courantesten und effectvollsten Phrasen — und das, was ich als von ihm stammend mitgetheilt habe, sei nicht mehr seine jetzige Meinung, sei nicht mehr er, sondern der leere Balg einer Puppe, deren Schmetterling längst entflohen. Mit dieser Weisung könnte ich abziehen und für den Spott brauchte ich nicht zu sorgen.

Mit der Dicke seiner Werke ist aber der Ruhm L. Meyer's immer mehr geschwollen; Herr Adolph Wurtz hat, wie ich schon mittheilte, sein Werk zum guten Theil in seine optirte Muttersprache übersetzt, und Herr Professor Rosenthal hat es von da aus wieder in die Sprache seines Vaterlandes übertragen. Auf diese Weise ist Lothar Meyer einer der seltenen Propheten geworden, die in ihrem eigenen Lande geehrt werden. Und wenn dies schwer ist in jedem Winkelchen der Erde, so ist es doch am schwersten in unserer theuren Heimath. Indess ist der Ruhm Meyer's auch nicht ganz fein, wie ich zeigen werde. Seine Bedeutung wurde mir aber aufs Neue nahe gelegt, als ich Lossen's Abhandlung las: „Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel.“ Dort spricht Lossen folgende denkwürdigen Worte: „Lothar Meyer möge gestatten, dass ich das Wort Bindungszone anstatt des von ihm im nämlichen Sinne gebrauchten Wortes Wirkungssphäre (Mod. Theor. d. Chem. 3. Aufl., §. 79, S. 159) vorschlage. Dazu veranlasst mich nur nebenbei eine gewisse Unbequemlichkeit, welche man beim Aussprechen des Wortes Wirkungssphäre empfindet, vorzugsweise aber der Umstand, dass die Wirkung eines Atoms sich auch auf solche Atome erstreckt, die mit demselben nicht direct verbunden sind.“ Ich vermag nun zwar nicht Lossen's Empfindungen zu beurtheilen, ich stecke in meiner eigenen Haut und besitze meine eigene Zunge, welcher es keine Schwierigkeiten macht, das Wort Wirkungssphäre auszusprechen, ich habe ferner nicht einmal eine schwache Ahnung, was Beide, Lossen und Meyer, mit ihren respectiven Bezeichnungen eigentlich aus-

drücken wollen. Und wenn dieser Umstand späterhin mein Selbstgefühl niederdrücken sollte, so würde ich mich auf Kolbe berufen, der es sicherlich auch nicht weiss, ja es für ganz unwissenschaftlich hält, mit solchen Worten wie mit Nüssen um sich zu werfen.

Aber das Alles hat eigentlich mit dem, was ich aus Lossen's Aeusserung folgere, nur indirect zu thun. Was ich sagen will, ist Folgendes. Wenn ich den einzigen Umstand ausnehme, wo der eine moderne Chemiker die verkehrten Einfälle des anderen mit wichtiger Miene und amtlichem Ernst in genaue Erwägung zieht, als handle es sich um wirkliche Fortschritte in der menschlichen Erkenntniss, während er doch nur dafür Sorge trägt, dass seinem Abortus nächstens dieselbe Ehre erwiesen wird*) — vielleicht liegt ein solcher Fall auch hier vor! — so könnte ich mich nicht erinnern, jemals eine solche Rücksichtnahme beobachtet zu haben. Jeder schafft sich seine eigene Sprache und wenn jeder nur sich versteht, so glaubt er für die Wissenschaft genügend gesorgt zu haben. Ja wenn mein Stern mich mit solch' einem illustren Geist in persönliche Berührung brachte, so war dieser immer bemüht, mir jeden anderen so zu schildern, dass ich diesen als den Haruspex daraus erkennen sollte, während er selbst der wackere Mann war, der den reinen Wein der Wahrheit verschenkte.

Aus dem obigen Falle schliesse ich nun, dass aus dem Chaos anfangen, Autoritäten heraus zu krystallisiren. Lothar Meyer ist eine solche Autorität. Und ich will mir die Mühe nicht verdriessen lassen, Natur und Wesen einer solch embryonalen Autorität zu untersuchen; entwickelt sie sich weiter, so werde ich der Physiologie des Geistes einen kleinen Dienst geleistet haben. Nun zur Sache!

Lothar Meyer ist natürlich ein gläubiger Bekenner des Dogmas von der constanten Valenz, aber er ist — wie wir sehen werden — nicht ganz frei von Häresie; er hat seine Auffassung zu amalgamiren versucht mit der eines classischen Den-

*) Frei nach Schopenhauer.

kers, welcher es jedoch stets für eine Entwürdigung seines wissenschaftlichen Standpunktes erklärt hat, wenn man ihn zur Stütze wissenschaftlicher Glaubensartikel zu gebrauchen versuchte. L. Meyer sagt: „Da es das Ziel aller Naturforschung ist, die wechsellvollen Erscheinungen auf die in ihnen wirksamen unveränderlichen Grössen so zurückzuführen, dass jede Erscheinung sich als nothwendige Folge der Beschaffenheit dieser unveränderlichen Grössen und ihrer wechselseitigen Beziehungen darstellt, so ist klar, dass die chemische Forschung sehr wesentlich gefördert würde, wenn es gelänge zu beweisen, dass die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen sich mit Nothwendigkeit ergäbe aus einem unveränderlichen Sättigungsvermögen der Atome und den äusseren Umständen, unter welchen dieselben mit einander in Wechselwirkung treten. Der Versuch, aus der hypothetischen Annahme einer constanten Sättigungscapacität, eines unveränderlichen chemischen Werthes der Atome, die erfahrungsgemäss in der Zusammensetzung der Verbindungen vorkommenden Regelmässigkeiten zu erklären, ist der erste nothwendige Schritt auf diesem Wege. Die entgegengesetzte, ebenfalls zunächst hypothetische Annahme, das Sättigungsvermögen sei veränderlich, ist dagegen zunächst kein Versuch zu einem Fortschritte; denn ein solcher würde erst vorliegen, wenn man über die Ursache dieser Veränderlichkeit eine Hypothese zu bilden suchte.“ (S. 328*).

Das lautet so in abstracto ganz gut und unverfänglich, aber in concreto nimmt es ein ganz anderes Gesicht an. Indess habe ich doch in ersterer Hinsicht auch Manches auszusetzen. Wer verlangt, dass die Naturwissenschaft Alles sofort erklären müsse? Nichts widerspricht so sehr ihrem Geiste — und ich glaube, dass hierin alle grossen Naturforscher übereinstimmen — als die Forderung, Alles erklären zu wollen! Dieses Verlangen stammt nicht aus dem Wesen unserer Wissenschaft, es stammt aus der Scholastik. „Mir scheint es — sagt Kolbe und diese Ansicht ist wiederholt von ihm

*) In der II. Auflage S. 243.

ausgesprochen worden — nicht eine Schwäche, sondern bis zu einem gewissen Grade der Vorzug einer Hypothese zu sein, wenn sie noch der Erweiterung fähig ist und deshalb etwas zu erklären übrig lässt. Die Natur ist so vielseitig, die Naturerscheinungen sind so mannigfache, und die Ursachen derselben mit so dichtem Schleier überzogen, dass es wiederholter Versuche zahlreicher Hände und angestrenzter Arbeit bedarf, diesen Schleier nach und nach ein Weniges zu heben. Und wie oft entfällt derselbe durch den Anstoss einer neuen Beobachtung wieder unseren Händen, wenn wir eben einen Blick dahinter gethan zu haben glauben. Jeder Erklärungsversuch und jede Hypothese, welche in dieser Hinsicht zu viel verspricht, erweckt von vornherein Misstrauen. Es kommt nicht darauf an, dass man Alles erklärt, sondern wie man interpretirt^{*)}.

Ganz ähnlich drückt sich Feuerbach aus, er, der für immer jedwede Scholastik unmöglich gemacht hat: „Wie man durch Schreiben sehr häufig nur Beweise von seiner Unwissenheit und Tölpelhaftigkeit giebt, so kann man auch durch Nichtschreiben Beweise von seinem richtigen Verstande und Tact geben, indem man eben dadurch aus Sachkenntniss zu erkennen giebt, dass zu dieser Sache jetzt noch keine Zeit ist“^{**}).

Hüten wir uns also zu glauben, dass man Alles jetzt schon erklären könne, erklären müsse. Und wenn wir diesen Glauben aufgeben, so stehen wir damit doch auf dem entgegengesetzten Standpunkte, auf welchem Du Bois-Reymond sein von allen Dunkelmännern gefeiertes „Ignorabimus“ aussprach.

Wir wissen nichts von der Ursache der Valenz, offenbar weil wir nichts wissen von dem Wesen der chemischen Affini-

^{*)} In der Abhandlung: „Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe“. (Vortrag, gehalten bei Eröffnung des neuen chemischen Laboratoriums; 16. November 1868.) Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig, 1872, S. 163.

^{**}) Nachlass; herausgegeben von Grün, Bd. II, S. 331.

tät. Wir können mit Hülfe jenes Princip's nur einen sehr beschränkten Kreis von Erscheinungen widerspruchlos erklären, dieses Princip ist nicht allmächtig.

Ganz im Geiste der modernen Richtung übersieht dies Meyer vollständig; er hält es für „zweckmässig, die Atome zunächst und bis zum Beweise des Gegentheiles als unveränderliche Grössen zu betrachten und den Versuch zu machen, die wechselnde Zusammensetzung der chemischen Verbindungen aus einem unveränderlichen chemischen Werthe der Atome und den veränderlichen äusseren Umständen herzuleiten, unter welchen dieser zur Geltung kommt oder mehr oder weniger in seiner Wirkung beeinträchtigt wird. Gelingt dieser Versuch nicht, so sind diejenigen Veränderungen zu ermitteln und in ihren Ursachen zu erforschen, welche nothwendig als innerhalb der Atome vorgehend angenommen werden müssen, um eine mit den Thatsachen übereinstimmende Theorie zu ermöglichen“. (S. 330.)

So gelesen klingt Alles ganz unverfänglich, ja ganz schön und wacker. Aber wie soll man L. Meyer klar machen, dass der Versuch eben nicht gelungen ist? Man darf doch nicht annehmen, dass er ganz und gar unbekannt ist mit Kolbe's kritischen Arbeiten? Er muss doch wenigstens dessen „Moden der modernen Chemie“ und seine Abhandlung „Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome“ kennen. Wer Angesichts der dort gegebenen Nachweise noch glaubt, das Dogma von der constanten Valenz aufrecht halten zu können, der dürfte durch nichts mehr zu überzeugen sein, der dürfte zu den Tauben gehören, die nicht hören wollen, und die sind bekanntlich incurabel. Oder glaubt vielleicht L. Meyer, dass er auf Kolbe's Standpunkt, ja über ihm stehe, indem er die beiden Richtungen in sich vereine, ihre Gegensätze vermittele? Ich werde zeigen, dass dies nicht der Fall ist, dass er durch eine breite Kluft von Kolbe getrennt und in nichts besser ist, wie jeder andere Structurchemiker.

Allerdings zeigt L. Meyer auf den flüchtigen Blick eine Anlehnung an Kolbe und das ist es, was ich oben als Häresie

bezeichnet habe. Ich will nun Meyer von diesem Vorwurf wiederum rein waschen!

Meyer sagt nämlich: „Definirt man den chemischen Werth als eine Eigenschaft der Atome, als die Fähigkeit, sich mit einer gewissen Anzahl anderer zu verbinden, so kann man darüber streiten, ob diese Fähigkeit veränderlich sei oder nicht. Nach der einen Ansicht ändert das Atom seine eigene Natur, je nach der Anzahl anderer, die es bindet; einwerthiges Quecksilber ist etwas anderes als zweiwerthiges; es besitzt eine Affinität weniger als dieses; ebenso sind drei- und fünfwerthiger Phosphor an sich verschiedene Stoffe. Nach der anderen bleibt das Atom selbst ungeändert, mag es mit mehr oder weniger anderen verbunden sein. Wie die Tragkraft eines Magneten nicht durch ein beliebiges Gewicht, das ihm zufällig anhängt, gemessen wird, so wird das Sättigungsvermögen eines Atomes nicht bestimmt durch die Anzahl von anderen Atomen, die es in irgend einer beliebigen Verbindung fesselt, sondern nur durch die grösste Anzahl, die es überhaupt zu binden vermag. Nach dieser Auffassung bindet das Quecksilber im Kalomel nur ein Atom Chlor, nicht weil es seine Natur geändert hätte, sondern weil es nicht mehr binden kann, als ihm geboten wird. Diese Annahme ist ohne Zweifel die einfachere. Die Annahme, dass mit der veränderten Sättigung auch das Sättigungsvermögen, der chemische Werth variire, ist mindestens überflüssig. Aus der Darstellbarkeit der höheren Verbindungen aus den niederen geht ohne Frage hervor, dass der chemische Werth, das Sättigungsvermögen in den niederen nicht erschöpft ist, diese also kein Maass für den chemischen Werth darstellen.“ (S. 332*).

*) Diesen Passus habe ich in der II. Auflage nicht finden können; daraus schloss ich, dass Meyer seine Ansicht verändert habe und hier ist es mir wiederum höchst wahrscheinlich, dass Kolbe's kritische Untersuchungen diesen Wechsel veranlassten. Leider aber ist die Veränderung nur auf der Oberfläche vor sich gegangen, ist nicht gründlich genug gewesen. Meyer fühlt es selbst, dass er auch so keine Uebereinstimmung von Idee und Thatsache erzielt hat; dies beweist der folgende Ausspruch: „Indessen ist nicht zu übersehen, dass die Sättigung ungesättigter Ver-

So verwandelt Meyer das Dogma von der constanten Valenz nunmehr, d. h. in der vierten Auflage, in die Annahme einer höchsten Sättigungscapacität und eine solche wird von Kolbe schon seit 27 Jahren gelehrt; in der zweiten Auflage seines Werkes glaubt aber Meyer noch an die constante Valenz; es scheint mir deshalb zweifellos, dass Kolbe's oben-erwähnte kritische Abhandlungen nicht ohne Einfluss auf ihn gewesen sind. Indess liegt der Annahme einer höchsten Sättigungscapacität nicht eine Hypothese, sondern ein Axiom zu Grunde, wie sich leicht zeigen lässt. Denn gäbe es nicht für jedes Element eine höchste Sättigungscapacität, so wäre diese unbegrenzt und nur ein Atom eines einzigen solchen Elementes wäre hinreichend, diese ganze Welt in eine einzige gleichartige chemische Verbindung zu verwandeln. Es ist, nebenbei bemerkt, sehr schade, dass dem nicht so ist; denn damit wären

wandtschaften von mancherlei Bedingungen abhängig ist, die nicht immer klar zu Tage liegen. Das blosse Dasein ungesättigter Affinitäten an zwei sich begegnenden Atomen oder Molekeln genügt noch nicht zur Sättigung derselben. Ob diese eintritt oder nicht, hängt vielmehr noch von der Intensität der Anziehung ab (von der man so viel wie nichts weiss! R.), welche die ungesättigten Atome auf einander ausüben, und diese wiederum ist von der chemischen Natur der Atome (wiederum ein Begriff, dem es fast noch an jedem realen Inhalt gebricht! R.) abhängig und ausserdem noch von den äusseren Umständen (das dunkle Gebiet wird immer umfangreicher! R.), unter denen sie sich begegnen, insbesondere von der Temperatur.“ S. 337.

Unter solchen Umständen bleibt gar nichts Anderes übrig, als mit Kolbe zu sagen: Jedes Atom hat eine Grenze seines Sättigungsvermögens; wo dieselbe aber liegt, das vermögen wir nicht anzugeben, da wir die Ursachen nicht kennen, von welchen sie abhängig ist. Geben wir aber das zu, so ist sonnenklar, dass wir auch noch den letzten Schritt mit Kolbe machen müssen, und der besteht in der Erkenntniss, dass die Frage nach der Constitution der Verbindungen vermittelt der Theorie der Valenz, so wie dieselbe in ihren verschiedenen Schattirungen von den modernen Chemikern vorgetragen wird, nicht gelöst werden kann. Man schiebe hier Secundärphantasmen ein, so viel man will: eine Uebereinstimmung von Idee und Thatsache wird nicht bewirkt. Ein Princip, welches auf einem fast völlig dunkeln Hintergrunde ruht, kann nur mit grösster Vorsicht zu einer Erklärung verwendet werden; es zeigt von grober Unkenntniss bezüglich der Methode der exacten Forschung, wenn es gar für ein universelles gehalten wird.

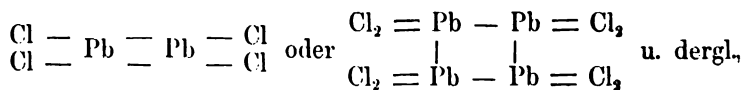
mit einem Schlage alle Disharmonien dieser Welt für immer beseitigt, ja sie wären niemals entstanden.

Was sich nun aus einem Axiom entwickeln lässt, das ist eben so wahr, wie das Axiom selbst. Könnte also die Structurchemie auf ein Axiom zurückgeführt werden, so stände sie so fest und sicher, wie die Mathematik, und kein Mensch könnte ihr etwas anhaben. Nun ist aber die Sache leider die — und das hat Meyer ganz vergessen —, dass wir eben von dieser Sättigungscapacität nichts Bestimmtes wissen, dass dem Axiom sein Inhalt fehlt und dass alle Folgerungen, welche aus der Annahme einer solchen gezogen werden, nur einen ganz beschränkten, keinesfalls absoluten Werth haben. Meyer thut aber gerade so, als ob die höchste Sättigungscapacität für jedes Element genau bekannt wäre und verfährt nun mit diesem Princip ebenso mechanisch, schablonen- oder receptmässig, um die Constitution der Verbindungen abzuleiten, wie der orthodoxe Structurchemiker, der an das Dogma der constanten Valenz glaubt; dies werde ich dann klar aufweisen. Ich will damit zweierlei erreichen: erstens will ich, dass die Rechtgläubigkeit Meyer's hinfort nicht weiter verdächtigt werde, und zweitens möchte ich auch mein Scherfflein beitragen, dass man Kolbe's Autorität zur Stütze structurchemischer Phantasmen fernerhin nicht heranziehe.

In seinem Lehrbuche der anorganischen Chemie sagt nämlich Kolbe: „Der Schwefel fungirt als zweiwerthiges Element, oder kürzer, er ist zweiwerthig im Schwefelwasserstoff, vierwerthig in der schwefligen Säure, sechswerthig in der Schwefelsäure, und wir sprechen von zweiwerthigem Kohlenstoff im Kohlenoxyd, von dreiwerthigem Stickstoff im Ammoniak, ohne damit die Frage irgend wie zu berühren, welches das absolut höchste Sättigungsvermögen der genannten Elemente ist. Wir tragen damit einfach der Erfahrung (dem Dalton'schen Gesetz) Rechnung, dass die Elemente sich unter einander in multiplen Verhältnissen vereinigen.“ (a. a. O. S. 58.)

So trägt Kolbe das Axiom einer Maximalvalenz vor. Er sagt wohl, dass eine solche anzunehmen ist, aber er betont ausdrücklich und deutlich, dass wir bei Bestimmung dieser durchaus von der Erfahrung abhängen; der Hauptpunkt der Frage wird also offen gelassen und seine Lösung der Zukunft zugewiesen. Während wir früher Kolbe mit überraschendem Erfolge den Weg der Deduction betreten sahen, sehen wir ihn hier als strengen Empiriker, den allein die Erfahrung leitet; in beiden Fällen entspricht er dem jeweiligen Standpunkt der Wissenschaft. Die modernen Chemiker bieten uns das entgegengesetzte Bild: sie erwarten Alles von der Erfahrung, wo die Deduction entscheidet, und sie deduciren, wo allein jene entscheidet.

Mit der Idee einer Maximalvalenz verfährt nun Meyer gerade so willkürlich und widerspruchsvoll, wie die Anderen mit der Annahme einer constanten Valenz. So erscheint ihm das Blei nach der Zusammensetzung seines Chlorids PbCl_2 als zweiwerthig, während aus dem Molekulargewicht seiner Methylverbindung $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ hervorgehe, dass es in Wirklichkeit vierwerthig sei. „Dieser scheinbare Widerspruch — sagt Meyer — löst sich sehr einfach durch die Annahme, im Chloride seien je zwei Affinitäten der Bleiatome durch Verkettung der Metallatome unter sich gesättigt, etwa:



wodurch ersichtlich wird, wie der chemische Werth des Molekulargewichtes sehr leicht zu klein gefunden werden kann. Man kann dieses sehr häufig vorkommende Verhältniss der Atome passend als Selbstsättigung oder Selbstbindung des Elementes bezeichnen“ (a. a. O. S. 338).

Man sieht, dass L. Meyer da, wo Princip und Thatsache nicht übereinstimmen, er um eine oder zwei Hypothesen nicht verlegen ist. So ist bei ihm also die Maximalvalenz des Bleis $= 4$; da aber dasselbe Element in seiner Chlorverbindung nur

der Verbindungen mittelst der Maximalvalenz. 237

als zweiwerthig angesehen werden kann, so wird das Molekül der letzteren ohne allen Grund, nur dem Dogma zulieb, verdoppelt oder vervierfacht; es wird ferner ebenso grundlos nun eine zwei-, resp. vierfache Bindung der Bleiatome in ihrer Chlorverbindung angenommen. Das sind aber noch nicht alle Widersprüche.

Wenige Seiten vorher bespricht L. Meyer die Constitution des Kohlenoxyds. Dieses Kohlenoxyd ist, nebenbei bemerkt, diejenige Kohlenstoffverbindung, welche die Structurchemiker am meisten genirt. Wären wir — das tönt aus allen ihren unkritischen Erwägungen hervor — diese fatale Verbindung los, so könnten wir das Dogma von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs auf alle anderen organischen Verbindungen anwenden! Nämlich alle anderen, die dagegen sprechen, enthalten mehr als ein Atom Kohlenstoff und diese lassen sich dann durch die gefügige Annahme einer ein-, zwei- und dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome unter einander als übereinstimmend mit dem Dogma erweisen. Bei dem Kohlenoxyd geht das aber nicht, und so bleibt Meyer nichts Anderes übrig, als darin ein nur halb gesättigtes Kohlenstoffatom anzunehmen; denn „dass seine zwei übrigen Affinitäten sich wechselseitig sättigen sollten, wofür einige Autoren sich ausgesprochen, ist doch, für jetzt wenigstens, nur eine leere Redensart“. (S. 333.)

Warum nun für ein Kohlenstoffatom das eine leere Redensart ist, was für zwei und mehr Kohlenstoff- und Bleiatome als statthabend angesehen wird — darüber habe ich auch bei L. Meyer keine Antwort finden können.

Die Betrachtungsweise Kekulé's, nach welcher die Elemente der Stickstoffgruppe (Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon) dreiwerthig seien, theilt L. Meyer nicht, aber er kann doch nicht umhin, ihr zwei grosse Vorzüge nachzurühmen; „erstens, dass sie den chemischen Werth der Elemente nur aus Verbindungen von bekanntem Molekulargewicht (unter bekanntem Molekulargewicht versteht L. Meyer nur ein solches, welches aus der Dampfdichte berechnet worden ist. R.) ab-

leitete*), mithin das Gesetz der Atomverkettung nicht auf Stoffe anwandte, aus deren Zusammensetzung es nicht hätte hergeleitet werden können, und zweitens, dass sie die Verbindungen, in welchen die Elemente einen grösseren Werth zu haben scheinen, als sie in irgend einer ihrer gasförmigen Verbindungen zeigen, alle unter einen gemeinsamen umfassenden Gesichtspunkt brachte, dessen Berechtigung wenigstens in vielen Fällen keinem Zweifel unterliegt“. (S. 340.)

Als L. Meyer das Blei, von der Methylverbindung desselben ausgehend, als vierwerthig anerkannte, hob er hervor und liess es gesperrt drucken, „dass, wo uns die Kenntniss des Molekulargewichtes geeigneter Verbindungen fehlt, wir den chemischen Werth eines Elementes von bekanntem Atomgewichte aus der stöchiometrischen Zusammensetzung seiner Verbindungen leicht zu klein, in der Regel aber nicht zu gross berechnen werden“. (S. 339.)

Das ist also so zu verstehen: Die „stöchiometrische Zusammensetzung“ des Bleichlorids ist PbCl_2 ; bestimmt man hieraus, als einer festen Verbindung, die Valenz des Bleis, so ergibt sich dieselbe als zu klein; es muss von dem Bleimethyl ausgegangen werden, dessen Dampfdichte die richtige Valenz des Bleis ergibt.

S. 342 hat dies L. Meyer wieder vergessen, denn für die Elemente der Stickstoffgruppe, deren Valenz $= 3$ ist, wenn dieselbe aus den ohne Zersetzung vergasbaren oder gasförmigen Verbindungen (NH_3 , PCl_3 , AsH_3 , SbH_3) abgeleitet wird, während sie $= 5$ ist, wenn hierbei die festen, ohne Zersetzung nicht flüchtigen Verbindungen zu Grunde gelogt werden, macht Meyer geltend, „dass wir nicht mehr berechtigt sind, bei der Bestimmung des chemischen Werthes alle nicht flüchtigen Verbindungen unberücksichtigt zu lassen, dass wir vielmehr dadurch den Werth der Elemente sehr oft zu klein bestimmen würden“.

*) „Die Betrachtungsweise leitet ab, wendet an, bringt unter einen Gesichtspunkt“ ist nicht deutsch; denn die Betrachtungsweise ist keine Person.

Also geben einmal die festen Verbindungen den Werth zu klein, die gasförmigen richtig, ein andermal geben ihn diese zu klein und erstere richtig! Es ist doch klar, dass man mittelst solcher Theorien (Hypothesen) beweist, was man beweisen will.

Eine nicht ausreichende Umsicht zu solchen theoretischen Darlegungen bekundet L. Meyer auch der Thatsache gegenüber, dass ein Atom einige der mit ihm verbundenen Atome fester bindet als andere der gleichen Art. „Es ist möglich — sagt er —, dass die Atome dieser Elemente stärkere und schwächere Affinitäten besitzen, von denen nur jene im Stande sind, auch in der im Gaszustande lebhaft bewegten isolirten Molekel andere Atome zu fesseln; möglich aber auch, dass die Affinitäten alle gleich stark sind, dass aber durch Sättigung einiger derselben die Intensität der übrigen so abgeschwächt wird, dass sie keine weitere Verbindung mehr zu bewirken vermögen; möglich endlich auch, dass die Affinitäten alle gleich stark sind, dass aber die Orte und Richtungen, in denen sie die fremden Atome festzuhalten streben, bei den Bewegungen der Molekel in sehr verschiedenem Grade dem Einflusse der Centrifugalkraft und anderer dem Zusammenhange der Atome entgegen wirkender Kräfte und Bewegungen ausgesetzt sind, so dass von einigen dieser Orte oder nach einigen dieser Richtungen die Atome fortgeschleudert, in anderen dagegen festgehalten werden. Jede dieser verschiedenen Erklärungsarten erscheint zulässig.“ (S. 342.)

Ein Theoretiker, welcher drei verschiedene Erklärungen über ein und denselben Gegenstand geben kann, ist doch sicherlich leistungsfähig. Die zweite Erklärung scheint mir auf die verschiedensten Probleme anwendbar zu sein; so kann man z. B. mit derselben beweisen, dass ein Mann, der nur drei Centner zu heben vermag, eine Kraft zum Heben von fünf Centnern besitzt; weil, indem er drei Centner hebt, seine Kraft in so weit abgeschwächt ist, dass er die übrigen zwei nicht mehr heben kann. Man kann selbstverständlich dieses Beispiel beliebig verändern, ohne dass die These das Geringste an ihrer Beweiskraft verliert. Die dritte Erklärung enthält eine ganze Reihe

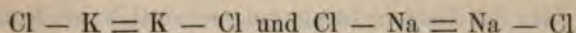
vollständig unbekannter Factoren und ist kaum mehr als ein müßiges Gerede; insbesondere könnte von einer Verschiedenheit in der Wirkung der Centrifugalkraft nur dann gesprochen werden, wenn die Atome nicht mehr als ungemein klein, was doch die gewöhnliche Vorstellung ist, gedacht werden.

Sehr bemerkenswerth ist auch das, was Meyer über das Sättigungsvermögen der Alkalimetalle mittheilt. Damit aber der Leser nicht etwa glaubt, ich habe das wichtige Buch im Traume gelesen und erzähle nun meine Träumereien, so will ich wiederum Meyer selbst sprechen lassen:

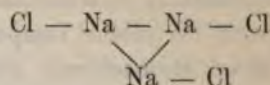
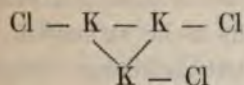
... „Die Alkalimetalle erscheinen einwerthig und werden seit langer Zeit ziemlich allgemein so angesehen. Es ist aber von keiner einzigen ihrer Verbindungen das Molekulargewicht bekannt.“ (Meyer läßt, wie ich schon vorhin bemerkte, nur das als Molekulargewicht gelten, was aus der Dampfdichte zu berechnen ist; demnach haben bei ihm alle Verbindungen, welche nicht ohne Zersetzung vergasbar sind, gar kein bestimmbares Molekulargewicht. Diese Ansicht ist nicht durchführbar und aus ihr fließen die Widersprüche, die ich vorhin aufdeckte*). R.) „Diese Metalle lassen sich daher auch als nur scheinbar einwerthig ansehen. Für ihre Mehrwerthigkeit könnte die Existenz der allerdings sehr unbeständigen Polyjodide KJ_3 geltend gemacht werden, die man gewöhnlich als Molekularadditionen ansieht. Geuther folgert aus der Zusammensetzung der Polysulfide, dass die Alkalimetalle ein-, drei- oder fünfwerthig seien. Auch hat schon vor längerer Zeit A. Wanklyn die allerdings nicht erwiesene Vermuthung ausgesprochen, Kalium und Natrium seien dreiwerthig. Demnach würde ihren Chloriden nicht die ihnen gewöhnlich zuge-

*) Auch Naumann, Büchner und Andere theilen diese Ansicht; es fällt aber diesen Autoren gar nicht auf, dass sie derselben sofort untreu werden, wenn sie zu dem speciellen Theil übergehen; so giebt z. B. Büchner das Molekulargewicht des Kieselsäureanhydrides $SiO_2 = 60$, während es doch für ihn ein unbekanntes x sein müsste, da es aus der Dampfdichte nicht bestimmt werden kann. Diese Inconsequenz wiederholt sich in allen analogen Fällen.

schriebene Zusammensetzung $K - Cl$ und $Na - Cl$ zukommen, sondern vielleicht



oder auch



„Bei einiger Ueberlegung leuchtet allerdings ein, dass die Formeln KCl u. s. w. zu den Eigenschaften der Chloride wenig passen. Ein Chlorid eines so flüchtigen Metalles, wie das Kalium ist, würde bei dem kleinen Molekulargewicht $KCl = 39,04 + 35,37 = 74,41$ wahrscheinlich kaum schwerer flüchtig sein als die Chloride des Quecksilbers; bei dem dreifach so grossen Molekulargewicht $K_3Cl_3 = 222,23$ oder einem noch grösseren wird die Schwerflüchtigkeit des Chlorkaliums eher begreiflich. Die Formeln KCl , $NaCl$, $AgCl$ etc. haben streng genommen keinen grösseren Werth, als die Formel CCl für Julin's Chlorkohlenstoff und CH für das Benzol hatten, ehe man wusste, dass deren Molekulargewichte durch C_6Cl_6 und C_6H_6 dargestellt werden und dass das Kohlenstoffatom in anderen Verbindungen vierwerthig sei.“ (S. 361.)

In diesen Sätzen ist eine ansehnliche Zahl von Ungereimtheiten ausgesprochen und ich muss mir einige Zeit gönnen, sie alle aufzudecken.

Erstens. Der Hauptfehler ist der, dass Meyer den Chloriden der Alkalimetalle ein Molekulargewicht sowie eine daraus abgeleitete Werthigkeit abspricht, weil die Dampfdichte dieser Verbindungen nicht bekannt sei. Er ist so naiv — um nicht zu sagen unwissend — zu erwarten, dass bei Bestimmung der Werthigkeit aus der Dampfdichte dieselbe sich $= 3$ ergeben würde. Ich erlaube mir dagegen zu behaupten, dass, wenn wir die Werthigkeit der Alkalimetalle aus der Dampfdichte ihrer Chlorverbindungen ableiten könnten, dieselbe weder $= 1$, noch $= 3$, sondern gänzlich aufgehoben, folglich $= 0$ sein würde. Und ich begründe diese Behauptung mit dem Hinweis

auf die classischen Untersuchungen von Sainte-Claire Deville, über welche ich S. 103—109 berichtet habe. Deville hat gezeigt, dass das Natronhydrat und namentlich das Kalihydrat bei einer der Schmelzhitze des Gusseisens nahen Temperatur leicht zerfallen, so dass das Kalium, der Wasserstoff und der Sauerstoff bei dieser Temperatur nicht mehr verbunden sind. Aus dieser Beobachtung glaube ich mit ziemlicher Sicherheit schliessen zu dürfen, dass, wenn man die Chlorverbindungen dieser Metalle entsprechend hohen Temperaturen aussetzen, beziehentlich vergasen würde, nicht die Dämpfe dieser, sondern ein Gemenge von Metaldampf und Chlor erhielte. Ein Theoretiker wie Meyer hat freilich keine Zeit, die Resultate, welche ein solider Beobachter und Denker wie Deville erhalten hat, zu studiren und zu berücksichtigen; dagegen hält er es für seine Pflicht, über jede Ansicht, welche ein beliebiger Phantast ausgeheckt hat, getreulich zu berichten.

Zweitens. Der Schluss von der Flüchtigkeit eines Elementes auf die Flüchtigkeit einer Verbindung desselben ist durchaus unzulässig; denn sonst müsste man auch umgekehrt von der Flüchtigkeit einer Verbindung auf die Flüchtigkeit der sie zusammensetzenden Elemente schliessen dürfen. Das kann man aber nicht, wie der Kohlenstoff und das Silicium lehren. Namentlich sind von jenem eine grosse Menge gasiger oder vergasbarer Verbindungen bekannt, so sind namentlich alle Chlorkohlenstoffe vergasbar und doch ist der Kohlenstoff ein völlig fixer Körper.

Drittens. Nimmt man aber trotz dieser Erwägungen doch an, dass die Alkalimetalle dreierwerthige Elemente sind, so ist die einzig zulässige Veränderung die, dass man ihr Atomgewicht verdreifacht, hierbei würde zwar das Dulong-Petit'sche Gesetz verletzt werden, ferner die Gesetze, welche man aus den Thatsachen des Isomorphismus abgeleitet hat, jedoch nicht die viel wichtigeren Gesetze der inductiven Logik. Denn jene Gesetze haben, wie wir leider bekennen müssen, ihre Ausnahmen. Aber die Gesetze der Logik dulden keine Aus-

Das Molekül des Chlorkaliums würde man dann durch

die Formel KCl_3 auszudrücken haben. Die von L. Meyer vorgeschlagene Formel hätte nur in dem Falle Aussicht, allgemein angenommen zu werden, wenn durch Kekulé's abenteuerliche Speculationen jedes correcte Denken erstickt, ja die gesammte Chemie um ihre exacte Grundlage gebracht worden wäre. Denn es liegt auf der Hand, dass L. Meyer bei solchen Formeln nichts weiter vorschwebt als Kekulé's famoser Benzolring.

Hie und da hält es L. Meyer auch für angemessen, die Miene des streng erwägenden Kritikers aufzusetzen; so sagt er z. B.:

„Nimmt man noch an, auch das Fluor könne unter Umständen mehrwerthig sein, so kann man auch die zahlreichen, gewöhnlich als Molekularadditionen aufgefassten Verbindungen der Flusssäure und ihrer Salze als atomistische Verkettungen betrachten, beispielsweise die Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 , und die Fluorsilicate, ebenso die entsprechend zusammengesetzten Verbindungen, welche statt des Siliciums Titan, Zirkon oder Zinn enthalten. Betrachtet man die Flusssäure der Thomson'schen Auffassung der Salzsäure analog (Thomson betrachtet die in Wasser gelöste Chlorwasserstoffsäure als eine Verbindung von 1 Mol. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Wasser: $H_2O + HCl = ClOH_3$ oder $H_2Cl - OH$, R.), so kann man auch das Wasser, mit dem einige dieser Stoffe krystallisiren, in die Atomverkettung mit einschliessen, z. B. in den unter einander isomorphen Verbindungen $MSiF_6, 6H_2O$; $MTiF_6, 6H_2O$; $MZrF_6, 6H_2O$; $MSnF_6, 6H_2O$ und $MPtCl_6, 6H_2O$, in denen das hier mit M bezeichnete Metall Magnesium, Zink, Kadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen oder Kupfer sein kann. Diese Auffassung hat Manches für sich, zumal die Platinchlorwasserstoffsäure, $H_2PtCl_6, 6H_2O$, eine wohl krystallisirte Verbindung ist.“

„Der Annahme aller dieser Formeln steht aber das eine schwere Bedenken gegenüber, dass man in ihnen Fluor und Chlor auch dem positiven Wasserstoffe und den Metallen

gegenüber mehrwerthig annehmen muss, wozu sonst keine Nöthigung vorliegt.“

L. Meyer möge sich beruhigen: bei der Art und Weise, wie er theoretsirt, giebt es keine Bedenken mehr, am allerwenigsten schwere!

Mit dem Vorstehenden glaube ich dem Leser einen genügenden Einblick in die Valenzlehre L. Meyer's verschafft zu haben; ich breche ab und werde auf dessen Theorien erst dann wieder zurückkommen, wenn ich die Lehre von der Atomverkettung darlegen werde. Nehmen wir jetzt einen anderen Autor vor.

Alexander Naumann hat den theoretischen Theil des grossen Gmélin'schen Handbuchs der Chemie in der sechsten Auflage bearbeitet, und so ist seinen Ideen eine weitere Verbreitung gesichert. Zu dem Nachstehenden liegt mir jedoch nicht das Handbuch vor, sondern eine kleine Schrift, betitelt: „Ueber Molekularverbindungen nach festen Verbindungen“, Heidelberg 1872. Diese Schrift hat den Vorthail, dass sie das, was das Handbuch in ermüdender Weitschweifigkeit, kurz und verhältnissmässig präcis zusammengefasst enthält. Naumann ist so zu sagen Kekuléaner; den Widerspruch, in welchen das Dogma von der constanten Valenz mit den Thatsachen geräth, sucht er durch Unterscheidung atomistischer und molekularer Verbindungen zu beseitigen. Bei der Würdigung der Theorie Naumann's handelt es sich also nur darum, zu zeigen, ob es ihm gelingt, beide Begriffe widerspruchslos zu formuliren und die Nothwendigkeit einer solchen Unterscheidung aufzuweisen. Er hat aber hierin auch nicht mehr Glück und Geschick bewiesen, als Kekulé.

Ich gebe eine kurze Resumtion seiner Begriffsbestimmungen und was damit zusammenhängt.

Als Molekül bezeichne man die geringste Menge eines Körpers, welche im freien Zustande für sich bestehen und bei chemischen Untersuchungen (? soll wohl Reactionen heissen? R.) Wirkung kommen kann. (S. 1.)

Als Atom der Elemente bezeichne man die kleinsten Mengen dieser unzerlegbaren Körper, welche in einem Molekül ihrer Verbindungen vorkommen. (S. 2.)

Diese Definition ist zu eng, weil in einer Verbindung nicht nur einfache, sondern auch zusammengesetzte Radicale unterschieden werden müssen. Wie nennt es Naumann, wenn man von den Radicalen CH_3 , C_2H_5 , CN , CO u. s. w. spricht? Sind dies Moleküle oder Atome?

Zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente ermittle man die geringsten Mengen derselben, welche in einem Molekül ihrer gasförmigen Verbindungen enthalten sind. Man habe dann die Gewissheit, dass das betreffende Atomgewicht keinenfalls grösser als die so gefundene Zahl sein könne. Da nun das für die Atomgewichtsbestimmungen unumgängliche, durch chemische Analysen und Synthesen festgestellte Gewichtsverhältniss, in welchem ein Element in seinen Verbindungen mit anderen Grundstoffen vereinigt sei, im Allgemeinen eine grössere Genauigkeit biete, als die Ableitung aus den Gasdichten, so pflege man die Molekulargewichtszahlen nach dem genauer ermittelten Zusammensetzungsverhältniss chemischer Verbindungen zu corrigiren.

Das ist nun ziemlich verworren ausgedrückt. Die Sache soll wohl die sein: das allein Richtige wäre nach uns modernen Chemikern, dass man die Atomgewichte nur aus den Dampfdichten bestimme; nun ist der Uebelstand aber der, dass diese Bestimmung zu viele Ungenauigkeiten enthält, ja dass von vielen Elementen noch gar keine flüchtigen Verbindungen bekannt sind; daher müssen wir leider nolens volens zu der von dem veralteten Berzelius gelehrtten Methode zurückkehren und die Atomgewichte vermittelst Synthese und Analyse bestimmen. So wäre ehrlich, d. h. ohne gelehrte Geheimnisskrämerei gesprochen. Und darauf ist nun zu entgegnen: der Vorschlag, die Atomgewichte nur aus der Dampfdichte zu bestimmen, ist von vornherein absurd; denn mit blossem Dunst ist überhaupt nichts anzufangen, wenn er nicht synthetisch erzeugt oder analytisch auf seine Bestand-

theile geprüft worden ist. Liefern nun Synthese und Analyse genauere Resultate, so bilden eben diese Methoden die Grundlagen zur Atomgewichtsbestimmung; denn es widerspricht jeder vernünftigen Erwägung, dass man eine ungenauere, ja in vielen Fällen gar nicht anwendbare Methode durch eine viel genauere Methode nur dann corrigiren oder ersetzen lässt, wenn ein unlogischer Kopf das für gut findet. Einen Vorzug haben diese Dampflichtbestimmungen allerdings und der besteht darin, dass man damit beweisen kann, was man beweisen will. Hat man ja nicht einmal Bedenken getragen, sogar von „abnormen Dampflichten“ zu sprechen*) und ganze Abhandlungen darüber zu schreiben, während es vielmehr am Platze gewesen wäre, wenn die Verfasser ihr abnormes Denkvermögen eingestanden hätten.

Seien von einem nicht flüchtigen Körper auch keine in naher Beziehung stehenden gas- oder dampffartigen Körper bekannt, so müsse man sich damit begnügen, vorläufig als Molekulargewicht desselben diejenige Menge anzunehmen, welche als geringste bei chemischen Umsetzungen mit Körpern von bekanntem Molekulargewicht auftrete, in gleichzeitiger Uebereinstimmung mit den bekannten Atomgewichten der Grundstoffe. (S. 10.)

Der Umfang der chemischen Verwandtschaft (wieder ein neues Wort! L. Meyer sagt Wirkungssphäre, Lossen Bindungszone, Andere Valenz, Atomität, Sättigungsvermögen u. s. w. R.) eines elementaren Atoms werde bezeichnet durch die Angabe, wie viel Atome eines bestimmten, der Vergleichung zu Grunde gelegten Elements dasselbe zu binden oder in entsprechenden Verbindungen zu vertreten vermöge. Indem man diejenigen Elemente als einwerthige auffasse, von welchen ein Atom in seinen im Gaszustande beständigen Verbindungen niemals mehr als ein anderes Atom binde oder vertrete, verstehe man unter Werthigkeit oder Valenz der Elemente das Vermögen je eines Atoms derselben, eine gewisse Anzahl ein-

*) Vergl. z. B. Erlenmeyer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 59.

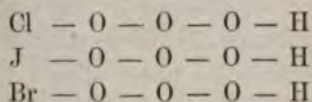
werthiger Atome zu binden oder in Verbindungen zu vertreten.

Die Beständigkeit im Gaszustande der Verbindungen Chlorwasserstoff, HCl , Bromwasserstoff, HBr , Jodwasserstoff, HJ , Wasserstoff, H_2 , Chlor, Cl_2 , Brom, Br_2 , Jod, J_2 , habe dahin geführt, den Wasserstoff, das Chlor, das Brom, das Jod als einwerthige Elemente zu betrachten.

Dass das Jod, Chlor u. s. w. einwerthig sind in Verbindung mit H, geht allerdings aus der Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen hervor, aber nicht aus der Zusammensetzung des Moleküls Jod, Chlor etc.; denn da das Molekül der meisten übrigen Elemente*) durch analoge Formeln ausgedrückt wird, so könnte auch für diese dasselbe gefolgert werden. Der letztere Theil der Definition ist also mindestens überflüssig, weil irreführend.

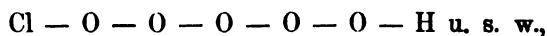
Die Beständigkeit der Verbindungen in Gasform, Wasser, H_2O , Schwefelwasserstoff, H_2S , Quecksilberchlorid, HgCl_2 etc., habe dahin geführt, den Sauerstoff, den Schwefel, das Quecksilber als zweiwerthige Elemente zu betrachten.

Die Annahme, dass der Schwefel nur zweiatomig ist, würde Naumann nöthigen, die „Constitution“ der schwefligen Säure etwa durch folgende Formel $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{—} \end{smallmatrix}$, die der Schwefelsäure durch $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{H} \\ \text{—} & \text{O} & \text{O} & \text{H} \end{smallmatrix}$ zu deuten, ebenso geschaubte Deutungen wären nothwendig, wenn man die Haloide als constant einwerthig betrachten wollte; so wäre z. B. für die Jod-, Brom- oder Chlorsäure anzunehmen, dass sie eine mit folgenden Formeln ausgedrückte Constitution besäßen:



*) Ausnahmen machen bekanntlich Cadmium und Quecksilber, deren Molekulargewicht = Cd und = Hg ist; ferner Phosphor = P_4 , Arsen = As_4 . Diese Ausnahmen scheinen für Naumann nicht vorhanden zu sein.

eine Supposition, welche Kolbe recht hübsch und treffend als Münchhausen's Entenfang persiflirte*). Man mache sich und Anderen doch nicht weiss, dass man damit irgend etwas erklärt. Die Frage nach der Natur des Schwefels, Chlors etc. wird hier von diesen Elementen weg und dem Sauerstoff zugeschoben; denn wenn dieser die Fähigkeit hat, sich also kettenförmig zu binden, so ist gar nicht einzusehen, warum die Kette gerade bei drei oder vier Sauerstoffatomen abreisst oder sich nicht mehr verlängern lässt; es erhebt sich von selbst die Frage, warum nicht z. B. auch eine Chlorsäure mit fünf, sechs oder sieben Atomen Sauerstoff existirt, also so



denn, um mich einer beliebten, aber im Munde solcher Theoretiker abgeschmackten Redewendung zu bedienen, die „Theorie“ lässt solche Fälle voraussehen. Man täusche sich nicht: so lange diese und andere damit Hand in Hand gehende Fragen nicht gelöst sind, sind alle Bemühungen, die Constitution der Verbindungen unter Zugrundelegung des Dogmas von der constanten Valenz zu deuten, nichts als gehalt- und werthlose Spielereien. Gehen wir wieder weiter!

Die im Gaszustande beständigen Verbindungen: Ammoniak, H_3N , Phosphorwasserstoff, H_3P , Arsenchlorür, Cl_3As , Antimonchlorür, Cl_3Sb , Wismuthchlorür, Cl_3Bi , Borchlorür, Cl_3Bo , liessen den Stickstoff, den Phosphor, das Arsen, das Antimon, das Wismuth, das Bor als dreiwertige Elemente erscheinen.

Die im Gaszustande beständigen Verbindungen: Sumpfgas, H_4C , Kohlenstofftetrachlorid, Cl_4C , Siliciumtetrachlorid, Cl_4Si , Zinnchlorid etc. liessen den Kohlenstoff, das Silicium, das Zinn etc. als vierwertige Elemente auffassen. (S. 11.)

Nach der gegebenen Begriffsbestimmung sei die Valenz irgend eines Elementes eine unter allen Umständen beständige Grösse, indem das Sättigungsvermögen der elementaren Atome ebenso eine unveränderliche Grösse ausdrücke, wie das rela-

*) In den „Bemerkungen zu Lossen's Abhandlung: ‚Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel‘ von H. Kolbe“, Journal für praktische Chemie [2] Bd. 23, S. 493.

tive Gewicht derselben unveränderlich sei, und wie bis jetzt nirgends die Nöthigung vorliege, wonach die Elementatome die einzig unwandelbaren Grössen der Chemie seien. (S. 14.)

Die Stelle ist sehr hübsch und zeigt wiederum, dass die Structurchemiker es dem grossen Dalton gleich thun wollen, dessen Atombegriff nunmehr seit 70 Jahren ein regulatives Princip ist und Licht und Ordnung in Thatsachen trägt, die ausserdem unbegreiflich sind. Wenn man aber wähnt, dass die Lehre von der Valenz auch solches leistet, da muss man denn doch blind sein.

Wenn auch Naumann durch Unterscheidung atomistischer und molekularer Verbindungen Alles schlichten zu können vermeint, so entgeht er doch nicht der Annahme ungesättigter Moleküle; die Ursache ist wiederum das Kohlenoxyd, diese fatale, giftige Verbindung! Aber er versteht die Sache sehr unschuldig hinzustellen:

„Wenn in dem Sumpfgas, CH_4 , oder in dem Kohlendioxyd, CO_2 , die vier Bindungseinheiten*) des Kohlenstoffs durch die vier Bindungseinheiten von vier Wasserstoffatomen oder von zwei zweiwerthigen Sauerstoffatomen alle in Anspruch genommen sind, so wird diesem Vermögen des Kohlenstoffatoms, vier Bindungseinheiten anderer Elemente zu neutralisiren, durchaus nicht widersprochen durch das Bestehen des Kohlenoxyds, CO , in welchem den vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffs nur zwei Bindungseinheiten des Sauerstoffs gegenüberstehen.“

Von dieser Auffassung aus bezeichne man das Kohlenoxyd als eine ungesättigte Verbindung, in welcher das Vermögen des Kohlenstoffatoms, vier Bindungseinheiten zu neutralisiren, noch nicht erschöpft sei, sondern noch zwei Bindungseinheiten des Kohlenstoffs verfügbar oder frei bleiben. Die Werthigkeit des Kohlenstoffs sei demnach eine sich stets gleichbleibende, eine constante; sie könne zwar unter Umständen nur theilweise in Anspruch genommen, aber nicht verringert oder vernichtet werden.

*) „Bindungseinheit“, wiederum ein neues Wort!

Da ich den Grund, der zur Annahme ungesättigter Verbindungen veranlasst, bereits aufgedeckt habe, so kann ich jetzt ohne Bemerkung darüber hinweggehen.

Atom- und Molekülverbindungen definirt Naumann in folgender Weise:

„Atomverbindungen sind solche chemische Verbindungen, in welchen die elementaren Atome durch gegenseitige Sättigung der ihnen zukommenden chemischen Verwandtschaftseinheiten oder Bindungseinheiten zusammengehalten werden. In den Molekülverbindungen sind Moleküle nähere Bestandtheile, welche zusammengehalten werden, nicht in Folge wechselseitiger Bindung von in letzter Linie den in ihnen enthaltenen Elementatomen entstammenden Bindungseinheiten, sondern durch wechselseitige Gesamttanziehungen, welche die einzelnen gleichartigen oder ungleichartigen Moleküle als solche auf einander ausüben und welche Gesamttanziehung eines Moleküls aufzufassen ist als die Resultirende der von den einzelnen es zusammensetzenden Atomen ausgeübten Anziehungen.“ (S. 17.)

Eine widerspruchsvollere Definition als diese wird man schwerlich fertig bringen können; in dem ersten Theile derselben ist verneint, was in dem letzten behauptet wird: Die molekularen Verbindungen werden bewerkstelligt durch die chemische Anziehung der Moleküle selbst, nicht durch die der Atome, welche sie zusammensetzen, und dann soll doch die „Gesamttanziehung“ der Moleküle wiederum die Resultirende der Anziehungen sein, welche die zusammensetzenden Atome ausüben? Wer dergleichen liest, ohne zu merken, dass hier ein greifbarer Widersinn ausgesprochen ist, dürfte nicht gerade durch Scharfsinn sich auszeichnen.

S. 22 und 23 bringt Naumann Bemerkungen von Kolbe und Blomstrand, welche letztere als zwei Vertreter der wechselnden Valenz bezeichnet werden; derselbe sagt dann: „Es ist nun nicht zu verkennen, dass von dem geschmeidigen Hilfsmittel der wechselnden Valenz vielfach in minder vorsichtiger Weise als von den erwähnten Forschern in neuester

Zeit Gebrauch gemacht worden ist, mitunter geradezu in der ausgesprochenen Absicht, sämtliche chemische Verbindungen von constanter Zusammensetzung als Atomverbindungen auffassen und die Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen ganz ausscheiden zu können.“

Ich nehme hiermit Anlass, zu dem Begriff der wechselnden Valenz überzugehen. Zunächst ist zu constatiren, dass Kolbe als ein Vertreter der wechselnden Valenz genannt wird; dies ist in gewissem Sinne richtig, in dem aber, in welchem es Naumann versteht, falsch. Was Blomstrand anlangt, so ist meines Erachtens nicht zu verkennen, dass er den Begriff der wechselnden Valenz zur Deutung der Constitution der Verbindungen in einer Weise benutzt hat, welche Berzelius einem seiner Schüler nicht gestattet haben würde. Wir verdanken Blomstrand viele treffliche Ideen, auch stimmt er mit Kolbe in manchen wichtigen Punkten überein, so namentlich in der Auffassung des extraradicalen Sauerstoffs der Oxy Säuren und ihrer Salze, er hat ferner Anspruch auf unsere unumwundene Anerkennung für den Eifer und für die Gelehrsamkeit, mit der er seines grossen Landsmannes unsterbliche Verdienste der Gegenwart in Erinnerung brachte, aber mit der Art und Weise, wie er den Valenzbegriff zur Deutung der Constitution der Verbindungen verwendet, vermag der ganz auf Berzelius' Methode fussende Chemiker sich nicht in allen Fällen einverstanden zu erklären.

Ich habe bereits aus einander gesetzt, dass die Idee einer Maximalvalenz, so wie sie von Kolbe ausgesprochen worden ist, nichts zu thun hat mit der Vorstellung und Anwendung, welche L. Meyer und später Lossen davon gemacht haben. Jene Vorstellung besagt weiter gar nichts, als dass jedes Element eine oberste und unterste Grenze für seine Sättigungscapacität habe, die a priori nicht bestimmbar sind, sondern nur durch die Erfahrung, wenigstens bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft, ermittelt werden können. Beide Vorstellungen, die der Maximal- und der wechselnden Valenz, sind also correlative im Sinne Kolbe's. Es ist nun nicht weniger unbe-

gründet, wenn man Kolbe zu den Vertretern der sogenannten wechselnden Valenz rechnet; als solche sind vielmehr zu nennen: Wurtz, Wichelhaus, Buff j., Geuther, Naquet, Sell u. A., nicht aber Kolbe; der Unterschied liegt nämlich auch hier ganz und gar in der Anwendung, die man von diesen Begriffen macht. Kolbe hat den Begriff der wechselnden Valenz von den Thatsachen abstrahirt, und ob ein Element oder Radical ein-, zwei-, dreiwerthig ist, darüber entscheiden bei ihm auch nur die Thatsachen. Ganz anders verhält es sich bei den genannten Vertretern; bei diesen wird die wechselnde Valenz nur scheinbar von den Thatsachen abgeleitet, in Wahrheit wird sie als ein allgemein gültiges Prinzip angesehen, nach welchem die Thatsachen gestreckt werden; ganz wie die Vertreter der constanten Valenz die Constitution der Verbindungen zu deuten glauben, indem sie jene zu Grunde legen, so verfahren die Vertreter der wechselnden mit dieser; es ist für sie ein Prinzip, welches Alles erklären soll und um dessen causalen Nachweis sich kein Mensch kümmert. Kolbe erkennt die Thatsache des Wechsels der Valenz einfach an, aber da er den Grund des Wechsels nicht anzugeben vermag, so verbietet ihm seine Einsicht, ein solches Prinzip als ein alles erklärendes anzuwenden. So liegt die Sache.

Nun ist aber das Verfahren, die wechselnde Valenz als erklärendes Prinzip zu verwenden, auch nach seiner formellen Seite hin verwerflich. Bei der constanten Valenz war wenigstens anzuerkennen, dass ihre Annahme in speculativer Hinsicht nicht werthlos ist; denn der Grundgedanke ist, — und dies ist von Erlenmeyer und Naumann ganz trefflich erfasst worden — dass die Valenz als eine ebenso unveränderliche Grösse den Atomen anhafte wie ihr Gewicht. Wäre diese Idee widerspruchlos, ohne Einschleifung von Secundärphantasmen durchführbar, so hätten die Urheber derselben den begründetsten Anspruch, mit Dalton auf gleiche Linie gestellt zu werden; dies ist aber nicht der Fall; man sah sich immer genöthigt, Subreptionen vorzunehmen; die

einen halfen sich mit dem Begriff der gesättigten und ungesättigten Verbindungen, die anderen mit dem molekularer und atomistischer; und ausserdem musste man noch die Hypothesen einer ein-, zwei- und dreifachen gegenseitigen Bindung dazu thun.

In diesem Verfahren witterten aber oben genannte Autoren Unrath; das war zunächst ein Verdienst; dies verdarben sie aber vollständig dadurch, dass sie nunmehr ein neues Dogma formulirten, dem auch die formale Berechtigung abging. Denn dass man ein Prinzip als grundlegend ansieht, welches jeden Augenblick bereit ist, sich zu verändern, ohne dass der Grund davon angegeben werden kann, das kommt wohl in der Theologie und Scholastik vor, aber nicht in den Naturwissenschaften*).

Ich habe damit die allgemeine Kritik der Lehre von der wechselnden Valenz gegeben; ich werde nun einige Details darlegen und meine Behauptungen durch Mittheilung der Aussprüche einiger hervorragender Vertreter eingehender begründen. Ich beginne mit Wurtz, dessen Werk, „Die atomistische Theorie“, übersetzt von J. Rosenthal, Leipzig, Brockhaus, mir vorliegt. Die uns zunächst interessirenden Punkte sind enthalten in den Capiteln „Die Affinität und die Werthigkeit“ und „Die Werthigkeit, eine relative Eigenschaft der Atome“ (S. 203 bis 235). Vieles, was Wurtz in dem letzteren Capitel sagt, ist ganz vortrefflich; nur vergisst er eben, dass eine so unbestimmbare Eigenschaft, als welche er die Werthigkeit erkennt, keine fundamentale sein kann, dass erst die sie bedingenden Ursachen erkannt werden müssen; diese sind es dann wohl, welche zum Fundament der Chemie gemacht werden können.

Die Werthigkeit, sagt Wurtz, ist eine zum Wesen der Atome gehörige Eigenschaft. Es sei nun die Frage, in welcher Weise sich dieselbe von der Affinität unterscheide. „Die

*) Dies eingesehen und klar hervorgehoben zu haben, ist ein schönes Verdienst von Lothar Meyer, was ich sehr bereitwillig anerkenne; vergl. oben S. 232.

254 Die wechselnde Valenz nach Wurtz.

Affinität ist die chemische Verbindungskraft, die chemische Energie. Sie ist durch die Intensität und den Sinn der chemischen Reactionen bestimmt und wird durch die bei diesen Reactionen auftretenden Wärmewirkungen gemessen.“

Es ist nun nicht kleinliche Wortmäkelei, wenn ich hier das Wort „Sinn“ beanstande. Was soll das heissen? Denken die chemischen Reactionen für sich? Das wäre sehr zu wünschen, da es viele Chemiker nicht thun; aber leider ist es nicht der Fall, den Sinn bekommen die chemischen Reactionen erst durch den denkenden Menschen. Sinn haben heisst aber nichts anderes, als etwas erklären können und Erklären heisst wiederum nichts anderes, als eine Erscheinung aus ihren Ursachen ableiten. Eine chemische Reaction hat „Sinn“ für uns, wenn wir die Zusammensetzung der auf einander einwirkenden Körper kennen und nun zu zeigen vermögen, welche Veränderungen nach der Einwirkung darin vorgegangen sind. So hat es wohl auch Wurtz verstanden. Aber er hat dann Unrecht, wenn er die Worte Affinität und chemische Reaction in eine solche Verbindung setzt, wie von ihm geschehen. Denn das Wort Affinität ist in seinem Munde wenig mehr als ein blosses Wort, nachdem sein Landsmann Dumas die elektrochemische Theorie Berzelius' so famos widerlegt hatte; dieser war der einzige Chemiker, der damit einen bestimmten realen Inhalt zu verknüpfen suchte, seit der Widerlegung durch Dumas ist das Wort sinnlos geworden. Sehen wir somit von der elektrochemischen Theorie ab, so besteht nicht die geringste aufweisbare Beziehung zwischen der Deutung, dem „Sinn“ einer chemischen Reaction und der Affinität. Werden aber nun beide Worte in obige, von Wurtz beliebte Fassung gebracht, so glauben Leser und Autor zusammen, dass die Deutung einer chemischen Reaction nichts anderes ausdrücke, als eine Deutung der chemischen Affinität und das ist ein grosser Irrthum, den ich aufzeigen musste, ehe ich weiter gehen konnte.

Die Affinität sei für verschiedene Atome sehr verschieden. Wenn sich die Atome von Chlor, Brom und Jod mit den

Atomen des Wasserstoffs verbänden, so würden sehr verschiedene Wärmemengen frei. Ihre Verwandtschaft stehe im Verhältniss dieser. In den Verbindungen derselben Elemente mit dem Sauerstoff sei die Ordnung der Affinitäten zu diesem Elemente die umgekehrte, das Chlor zeige die geringste Affinität zum Sauerstoff. Die Affinität eines bestimmten Elementes sei daher etwas sehr Relatives. Ausserdem hänge die Affinität auch von anderen Bedingungen ab, so von der Cohäsion, der grösseren oder geringeren Löslichkeit, von der Wärme, dem Licht und der Elektricität. Daran ist nun nichts auszusetzen.

„Die Werthigkeit ist die Sättigungscapacität oder der Substitutionswerth der Atome und dieser Werth der Atome ist etwas von der Verbindungskraft wesentlich Verschiedenes. Sie beherrscht die Form der Verbindungen und diese ist für die verschiedenen Atome verschieden. So besitzen z. B. die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff eine durchaus verschiedene Form und während die Atome des Kohlenstoffs so beschaffen sind, dass sie vier Atome Wasserstoff anziehen können, können die Stickstoffatome nur drei, die Sauerstoffatome nur zwei und die Chloratome nur ein Atom Wasserstoff anziehen. Dabei ist zu bemerken, dass die Kraft, mit welcher die Wasserstoffatome von diesen drei verschiedenen Elementen angezogen werden, unabhängig von der Anzahl der in jedem einzelnen Falle in Wirkung tretenden Atome ist. Das Chlor vereinigt sich bekanntlich mit dem Wasserstoff mit ausserordentlicher Energie, der Sauerstoff weniger energisch, der Kohlenstoff nur schwierig und unter dem Einfluss kräftiger Agentien, der Stickstoff endlich verbindet sich gar nicht direct mit dem Wasserstoff. Die Affinität und die Werthigkeit sind also zwei wesentlich verschiedene Grundbegriffe der Wissenschaft.“

Hier kommt nun die ganze Naivität des Chemikers, der in Dumas' Fussstapfen wandelt, zum Vorschein. Es ist Dumas gewesen, der pathetisch ausrief: „Die Theorie der Typen sagt uns, der Alaun ist ein Type, alle Alaune werden in dasselbe Modell geworfen, die Theorie der Typen will hauptsächlich

256 Die Valenz als formbeherrschende Kraft.

ihre Form ins Gedächtniss rufen. Sie handelt hierin, wie ein Künstler, der uns beim Anblick von aus derselben Form hervorgegangenen Statuen sagen wird: dies ist die Venus von Milo in Gusseisen, in Blei, in Gyps. Den artistischen Typen hat er vorher im Auge, bevor er an die Materie denkt; er wird sich niemals ausdrücken, dass er uns Gusseisen, Gyps oder Bronze in der Gestalt der Venus zeigen will^{*)}. Diese haltlosen Phrasen tischt uns Wurtz, etwas verändert in der Form, aber nicht im Sinne, wiederum auf. Was wissen wir von der Form der Atome und Moleküle? absolut nichts! Denn Atome und Moleküle sind nur Begriffe und diese sind allein für den Geist, nicht aber für das Auge da. Man kann ebenso gut über die Formen der Engel und Teufel, der abgeschiedenen oder der lebenden, denkenden Seelen speculiren als über die Form der Moleküle. Das ist pure Scholastik, welche die Begriffe von Dingen für die Dinge selbst nimmt. Wurtz verweist uns auf die Zusammensetzung des Wassers, des Chlorwasserstoffs, des Ammoniaks und des Grubengases, deren Zusammensetzung durch die Formeln: H_2O , HCl , H_2N und CH_4 ausgedrückt wird, und er ist wirklich so naiv zu glauben, dass diese auf Papier mit Dinte gemalten Zeichen etwas über die Form der Moleküle aussagen, er meint, weil jene verschieden gestaltet sind, so müsste auch die Form dieser es sein; er nimmt die Idee, die Vorstellung, die er sich von einem Ding macht, für das Ding selbst. Wurtz hat wohl schon recht herzlich über die Spiritualisten gelacht, welche Geister zu sehen glauben, er hatte aber gar kein Recht zu lachen, denn seine überhitzte Phantasie zeigt ihm selbst Gespenster, seine Chemie ist in diesem Falle selbst nur Spiritualismus.

Auf demselben Grund und Boden steht das, was er über die formbeherrschende Eigenschaft der Valenz sagt; denn wenn man von einer Form noch gar nichts gesehen hat, nie etwas davon sehen wird, so lässt sich doch jedenfalls von

^{*)} Vergl. Heft I, S. 86 dieser Schrift.

einer Eigenschaft, die dieselbe hervorbringen soll, gar nicht reden. Aber selbst wenn diese Form so etwas Deutliches und Fassbares wäre wie eine Billardkugel, so dürfte eine solche formbildende Eigenschaft doch nicht angenommen werden. Denn was wäre das für eine Wissenschaft, welche für jede Erscheinung ein dieser Erscheinung zu Grunde liegendes, isolirtes, für sich bestehendes Princip annähme? Ein lebender Körper ist gewiss etwas sehr Sichtbares und der Form nach hoch Differenzirtes, und wir sind heute noch weit entfernt, alle Lebenserscheinungen als eine Combination chemischer und physikalischer Kräfte nachweisen zu können. Aber welcher rationeller Physiologe nimmt denn heute eine Lebenskraft an? Wenn Wurtz mit seinem Geplauder über die Form etwas erreichen würde, so wäre es die Einführung einer formgebenden Kraft, eines *nisus formativus*. — Ein *nisus formativus* in der Chemie! Das bietet uns diese moderne Richtung. Das kann nur geschehen von Leuten, die auf die Worte eines Gerhardt schwören; dieser wusste sich in seiner Unwissenheit nicht anders zu helfen, als dass er zur Erklärung des Entstehens einer organischen Verbindung wiederum zur Annahme einer Lebenskraft seine Zuflucht nahm, während lange vor ihm Berzelius die Nothwendigkeit einer solchen mit den triftigsten Gründen widerlegt hatte*).

Gerade das Gegentheil von dem, was Wurtz postulirt, ist anzunehmen: Die Valenz ist nicht wesentlich verschieden von der Affinität, sie ist vielmehr nur eine Function derselben und Kolbe hat wohl auch hier das allein Richtige getroffen, wenn er statt Valenz chemische Affinität sagt, wenn er z. B. von den vier Affinitäten oder Affinitätswerthen des Kohlenstoffs spricht**). Ob die Ableitung der Valenz aus der Affinität leicht oder schwer fallen wird, das ist ganz gleichgültig, sie muss gefunden werden, und sie wird auch gefunden werden,

*) Siehe Heft II, S. 53 bis 56 u. 103 bis 106.

**) Vergl. „Kolbe's Lehrbuch der anorganischen Chemie“ S. 57 und 58; dieselbe Ansicht äussert Kolbe selbstverständlich an verschiedenen anderen Stellen.

wenn man mit Eifer und Redlichkeit sich der Lösung dieser tief liegenden Fragen hingiebt.

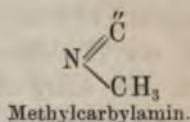
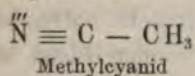
Ich habe oben angedeutet, dass ich einmal auch etwas Treffliches von Wurtz mittheilen wolle, und ich sehe jetzt mit Staunen, dass ich ganz wider meine Absicht mich wiederum in den bitteren Gewässern des Tadels bewege; aber so geht es: wenn man nur an diese Ideen hinstösst, so brechen sie aus einander wie faules Holz; indess hoffe ich meine Andeutung doch noch zu rechtfertigen. Wurtz sagt: „Ist die Werthigkeit etwas für jede Art von Atomen Unveränderliches und Bestimmtes, gleichviel in welchen Verbindungen sich diese Atome befinden? Das ist nicht der Fall. Man muss bedenken, dass die Wirkung der Atome auf einander eine gegenseitige ist, und dass in einer aus zwei verschiedenen Atomen bestehenden Verbindung die Eigenschaften jedes der beiden Atome durch die des anderen beeinflusst sind, indem sich beide gewissermaassen gegenseitig accommodiren müssen.“ Dieser Gedanke ist sehr hübsch, wenn er auch etwas lax, namentlich am Schlusse, gefasst ist; er ist aber nicht neu, weil er dem elektrochemischen System von Berzelius zu Grunde liegt.

„Das Kohlenoxyd — hören wir weiter — enthält ein Kohlenstoffatom, welches noch zwei Sättigungseinheiten besitzt, was man durch die Formel $\overset{\text{v}}{\text{C}} = \overset{\text{v}}{\text{O}}$ ausdrücken kann, während das Kohlensäureanhydrid durch die Formel $\overset{\text{v}}{\text{O}} = \overset{\text{v}}{\text{C}} = \overset{\text{v}}{\text{O}}$ bezeichnet wird. Es wäre zwecklos, die Frage der veränderlichen Werthigkeit des Kohlenstoffs zu erörtern, wenn sich dieselbe auf diese beiden Körper beschränkte. Dies ist indessen nicht der Fall. Couper hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass der Kohlenstoff in einer grossen Anzahl von Verbindungen in demselben Zustande existirt, wie in dem Kohlenoxyd.“ (S. 214.)

Auch dieser Gedanke ist sehr richtig; obwohl ich die Abhandlung, wo Couper denselben ausspricht, nicht gelesen habe, so ist mir derselbe und, wie ich hoffe, auch meinen Lesern doch sehr wohl bekannt. Denn S. 134 u. 135 haben wir gesehen, dass Kolbe die Constitution der Aethylenverbindungen, der Glieder der Acrylsäuren u. s. w. aus der Annahme eines

Kohlenoxyds ableite, dessen Kohlenstoff zweiatomig ist. Wir haben dort weiter erfahren, dass Kolbe daraus auch die Idee eines ein- und dreiatomigen Kohlenstoffradicals, C_2O , ableitete und wenn er die vermittelt dieser Annahme damals gegebene Deutung von der Constitution des Glycerins heute nicht mehr festhält, so ist doch der Gedanke an sich zutreffend*).

Ferner berichtet Wurtz: „Methylcyanid (Acetonitril) und Gautier's Methylcarbylamin sind zwei isomere Verbindungen. Die Zusammensetzung derselben ist durch die Formel C_2H_3N ausgedrückt, welche über die Ursache der Isomerie keine Auskunft giebt. Dieselbe wird aber in sehr befriedigender Weise durch die von Gautier vorgeschlagenen rationellen Formeln ausgedrückt:



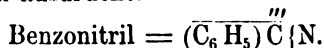
„Die erstere ist die Formel einer Cyanverbindung. Das dreiwertige Stickstoffatom ist durch Austausch seiner drei Sättigungseinheiten mit einem vierwerthigen Kohlenstoffatom gesättigt. Die Gruppe CN ist daher einwerthig, weil der Kohlenstoff nicht gesättigt ist. Das Cyan kann daher vermittelt des ungesättigten Kohlenstoffatoms eine Gruppe Methyl binden. Das Methylcarbylamin dagegen ist eine Basis, ein zusammengesetztes Ammoniak, welches dreiwertigen Stickstoff enthält. Dasselbe tauscht eine Sättigungseinheit mit einer Gruppe Methyl und zwei Einheiten mit einem Atom Kohlenstoff aus, welches hier die Stelle zweier Wasserstoffatome einnimmt. Man könnte sagen, Methylcarbylamin ist Methylamin, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom ersetzt sind.“ (Wurtz, Die atom. Theor. S. 214.)

Diese Deutung des Methylcarbylamins, welche Wurtz Gautier zuschreibt, ist dem, welcher mit Kolbe's Ar-

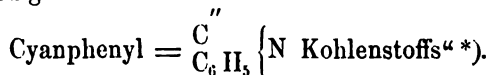
*) Vergl. ferner Kolbe's „Kurzes Lehrbuch der Chemie“, II. Th., S. 279 u. 281.

beiten bekannt ist, sehr geläufig: Denn schon im Jahre 1850 hat derselbe in der Abhandlung „Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale“ in einer Note Folgendes bemerkt: „Es wäre möglich, dass zwei isomere Verbindungen existirten von der empirischen Zusammensetzung C_2H_3N , deren eine die Stickstoffverbindung des gepaarten Radicals $(CH_3)\text{---}C$, nämlich $(CH_3)\text{---}CN$ (Cyan, dessen Kohlenstoff Methyl als Paarling mitbringt), die andere das wirkliche Cyanür des Methyls: $(CH_3)CN = CH_3Cy$ ist. In gleicher Weise dürfte man vielleicht das Benzonitril als $(C_6H_5)\text{---}CN$ betrachten, von dem noch unbekannten eigentlichen Phenylcyanür $(C_6H_5)Cy$ verschieden.

Nachdem A. W. Hofmann 1867 das bis dahin unbekannte eigentliche Phenylcyanür dargestellt hatte, kam Kolbe auf seine vor 17 Jahren ausgesprochenen Ideen zurück und formulirte sie unter Berücksichtigung der inzwischen von Frankland bewirkten Erkenntniss von der Valenz der Elemente also: „Das Benzonitril ist eine Stickstoffverbindung und enthält den dreiwerthigen Stickstoff als Stammradical mit dem dreiwerthigen Kohlenstoffradical $(\overline{C_6H_5})\overset{'''}{C}$ vereinigt, was folgende Formel symbolisch ausdrückt:



In dem isomeren Cyanphenyl dagegen sind die drei Affinitäten desselben dreiwerthigen Stickstoffs durch ein Atom des einwerthigen Phenyls und ein Atom des zweiwerthigen Kohlenstoffs befriedigt:



Letztere Verbindung entspricht der von Gautier als Methylcarbylamin bezeichneten Verbindung und wäre demnach Phenylcarbylamin. In der Deutung ihrer Constitution besteht eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen Gautier und Kolbe, aber dem Letzteren gebührt ohne allen Zweifel die Priorität, denn er hatte ihre Existenz 17 Jahre vor der Ent-

*) Zeitschrift für Chemie, Bd. 11, S. 30; Leipziger Laboratorium S. 148.

deckung prognosticirt. Dagegen unterscheidet sich Kolbe in der Auffassung der Nitrile, in welchen er ebenfalls den Stickstoff als das Stammradical ansieht*).

Man kann zwar dem Uebersetzer des Wurtz'schen Werkes, dem Physiologen Rosenthal, nicht zumuthen, dass er mit diesen Verhältnissen vertraut sei; aber es ist das sehr zu bedauern, denn die liebenswürdige Wärme, welche er kundgibt, um die Prioritätsansprüche der Gebrüder Meyer zu sichern (s. oben S. 122), hätte er hier Kolbe gegenüber mit viel haltbareren Gründen bethätigen können.

Wenn Wurtz in der Theorie der Werthigkeit nichts sieht, als einen „erneuten und verjüngten Ausdruck für das Gesetz der vielfachen Proportionen“ (S. 218), so spricht er auch hier einen sehr wahren und tiefen Gedanken aus, aber auch dieser ist uns längst durch Kolbe bekannt, der in der Valenzlehre nie etwas anderes erblickt hatte. Er und Frankland bewahrten ihren nüchternen Blick, während die modernen Chemiker in dem angeblich fundamental neuen Princip, das sie noch dazu nicht selbst entdeckt hatten, sich berauschten.

Wenn aber Wurtz dieses einsieht, so ist es wiederum unbegreiflich, dass er sofort Folgendes schreibt: „Die Theorie der Werthigkeit sucht für jeden Körper die für ihn charakteristischen Verbindungsformen auf, sie vergleicht in dieser Hinsicht die Elemente und legt jeden derselben eine in verschiedenen Verbindungen verschiedene, aber in ein und derselben Verbindung unveränderliche Sättigungscapacität bei, sie ermittelt den Einfluss dieser Eigenschaften auf die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, sie studirt die Art und Weise, wie jedes Atom durch Vereinigung mit anderen verschiedenen oder gleichartigen Atomen die ihm eigenthümliche Verbindungscapacität erschöpft, sie benutzt schliesslich alle Ergebnisse dieser Forschungen zum Aufbau des Molekulargebäudes.“

In dieser Darlegung sind, wie es meist der Fall ist, die

*) Vergl. Kolbe, „Kurzes Lehrbuch der Chemie“, II. Th.; 1883, S. 68, 69.

sprachlichen Mängel auch zugleich die logischen*). Man kann nicht sagen, die Theorie sucht etc., weil sie erklärt, ferner vergleicht sie nicht, sondern sie entwickelt, sie ermittelt nicht den Einfluss, sondern sie deducirt ihn, sie benutzt nicht die Ergebnisse zum Aufbau, sondern sie selbst ist dieser Aufbau: die Theorie ist das Gebäude. Alles, was Wurtz der Theorie zuschiebt, ist Sache der Empirie, der Induction, und so wäre es auch recht, denn die Lehre von der Valenz befindet sich noch in dem Stadium der Induction; läge ihr eine Theorie zu Grunde, so könnte sie deducirt, demonstrirt werden; sie ist in ihrer heutigen Form nichts anderes als der sprachlich-logische Ausdruck für eine grosse, durch Beobachtung gefundene Reihe von Regelmässigkeiten in der Verbindungsweise der Elemente, sie ist eine Sammlung empirischer Gesetze. Wir haben einen analogen Fall in der Geschichte der Physik, der vollkommen diesen Unterschied von Gesetz und Theorie klar macht. Hätte Wurtz gesagt: Die Theorie der Gravitation sucht die Gesetze auf, nach welchen sich die Himmelskörper bewegen, so würde jeder wissenschaftlich Gebildete wenigstens gefühlt haben, dass dies nicht correct ausgedrückt ist; denn Jeder muss wissen, dass diese Theorie nicht die Gesetze sucht, sondern sie ableitet, demonstrirt; denn diese waren schon entdeckt, Kepler hatte die drei Gesetze, welchen die Planeten unseres Sonnensystems folgen, bereits aufgestellt; damit konnte man nun allerdings eine ganze Reihe von Erscheinungen, die vorher vollkommen unbegreiflich waren, erklären; aber über den Grund dieser Gesetze war noch nichts ausgesagt. Erst Newton zeigte, dass sich die Bewegung der Himmelskörper zurück-

*) Herr von Dellinghausen, der seiner Zeit Kolbe den Vorwurf machte (Kosmos, Jahrgang 1878, Bd. III, S. 306), dass er sich zum Sprachlehrer der Chemiker (Kekulé wird von ihm in Schutz genommen) aufwerfe, hat dies nicht berücksichtigt. Man denkt nie streng logisch, wenn man sich incorrect ausdrückt, und Kolbe war ganz berechtigt zu der Kritik der sprachlichen Incorrectheiten der modernen Chemiker. Denn dass man deutlich genug spreche, ohne streng logisch zu sprechen, ist zwar auch von Lossen behauptet worden; aber ich glaube nicht, dass er damit bei Logikern Beifall finden wird. Etwas anders freilich sind moderne Chemiker, bei denen mag's anklingen.

führen liess auf die Wirkung zweier Kräfte, von denen die eine, die Centripetalkraft, den Planeten stets nach der Sonne oder den Mond nach der Erde hinzieht, während die andere, die Tangentialkraft, ihn in der Tangente, an dem Punkte der Bahn, wo er sich gerade befindet, fortzutreiben sucht. Von der Centripetalkraft wies Newton nach, dass sie identisch sei mit der Kraft, welche den fallenden Körper zur Erde niederzieht. So hatte man für die Bewegung der Himmelskörper zwei Principien gefunden, die auf der Erde und durch den ganzen Himmelsraum wirken und aus den Gesetzen, nach welchen diese Kräfte wirken, konnten nun die Kepler'schen Gesetze mit mathematischer Folgerichtigkeit abgeleitet werden. Und jetzt erst hatte man eine Theorie.

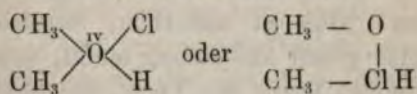
Wenden wir dies auf die Valenzlehre an, so ergibt sich Folgendes: Das Gesetz der multiplen Proportionen, so wie es von Dalton aufgestellt worden ist, ist der allgemeinste, auf alle Elemente ohne Unterschied beziehbare Ausdruck der chemischen Verbindungsweise; die Valenz ist der für die einzelnen Elemente gefundene, specificirte Ausdruck, aber sie ist keine Theorie, denn Niemand vermag den Grund anzugeben, warum z. B. der Stickstoff in dem einen Falle drei-, in dem anderen fünfatomig ist. Das Gesetz der multiplen Proportionen hatte aber durch Dalton in der Atomtheorie seine Erklärung gefunden. Denn dasselbe kann mit logischer Nothwendigkeit aus dem Atombegriff abgeleitet werden; dieser Begriff lässt aber wiederum unerklärt, warum die Elemente nicht in unendlich vielen Verhältnissen, sondern nur innerhalb bestimmter Grenzen, die aber unbekannt sind, sich vereinigen; dass solche Grenzen vorhanden sein müssen, lehrt die von Berzelius herrührende Beweisführung (s. oben S. 194). Der Atombegriff ist, wie jeder Begriff, eine Schranke, der tiefblickende Dalton hatte sie gezogen, damit das speculative Denken auf einem Punkte concentrirt blieb, sich erst mit realen Factoren sättigte und sich nicht in das unendliche Gebiet des Denkbaren und somit des möglich Erscheinenden zerstreute. Aber bis jetzt fehlt noch der Newton, der die Schranken löst und den causalen Zusammenhang zwischen

Atom und Valenz aufweist oder, was auch möglich ist, beide Begriffe aus einem umfassenderen Principe ableitet. Der grosse Fehler der modernen Chemiker ist der, dass sie den causalen Zusammenhang schon ermittelt zu haben glauben; sie bewegen sich in einem Cirkelschluss, den sie nicht zu durchbrechen vermögen, sie sind in diesen gelangt, weil sie weder die jeweilige Leistungsfähigkeit der Wissenschaft noch ihre eigene richtig abzuschätzen verstanden, sie ergehen sich in Illusionen; die classische Schule aber ist nüchtern geblieben: die Kinder ihres Geistes sind ihr nicht über den Kopf gewachsen.

„Elemente, deren Sättigungsgrad sich nicht ändert wie Wasserstoff und bis zu einem Grade die Alkalimetalle, sind sehr leicht zu charakterisiren. Sie sind einwerthig.“ Lothar Meyer würde finden, dass gerade die Alkalimetalle sehr schwer zu charakterisiren sind, weil er sie für dreiwerthig hält, wenn er auch dies nicht nachzuweisen vermag. Die Ansichten sind eben verschieden! (Vergl. S. 240—243 d. Sch.)

Molekulare Verbindungen erkennt Wurtz nicht an; der Gedankengang (S. 224 u. 225), der ihn zu deren Ablehnung veranlasst, ist sehr unklar und widerspruchsvoll; ich meines theils würde, wenn ich mich durch solche Erwägungen leiten liesse, mich genöthigt sehen, gerade molekulare Verbindungen anzunehmen. Dagegen ist wiederum ganz trefflich, was Wurtz bezüglich der Existenz der Atome und der Molekularverbindungen im Allgemeinen sagt: „Indem wir die Existenz der Atome annehmen, stellen wir eine Hypothese auf. Wir müssen derselben eine solche Fassung geben, dass sich alle Thatsachen aus derselben ableiten lassen und die Aufstellung weiterer Hypothesen entbehrlich ist... Ich weiss wohl, dass die Atome unsichtbar und ungreifbar sind, und ich glaube nicht, dass jemals ein directer Beweis für ihre Existenz und ihre gegenseitige Anziehung erbracht werden kann.“ (S. 225.) „Es ist wahrscheinlicher, dass sich die sogenannten molekularen Verbindungen von den atomistischen Verbindungen nicht wesentlich unterscheiden, und dass man den Grund ihrer Existenz in den Eigenschaften der Atome selbst suchen muss.“ (S. 226.)

Aber immer sind dies nur gelegentliche Aeusserungen, gleichsam Lichtblitze, die in ein Dunkel fallen, um sofort wieder zu verschwinden. Denn die Idee, dass man vermittelt der Valenz allein die Constitution der Verbindungen deuten könne, hält Wurtz unverbrüchlich fest; um z. B. für Friedel's Chlorhydrat des Methyloxyds eine Structurformel aufstellen zu können, trägt er kein Bedenken, einen vierwerthigen Sauerstoff oder ein dreiwerthiges Chlor anzunehmen; er drückt ihre Constitution durch folgende Formeln aus:



Indessen ist mir das Buch von Wurtz doch in vieler Hinsicht lieber, als das von L. Meyer; denn Wurtz schreibt mit einer gewissen graziösen Leichtigkeit, die das eigene Urtheil nicht erstickt, während Meyer in der Begründung unbegründbarer Theorien eine breite Gelehrsamkeit entwickelt, die verblüffend wirkt; an ersterem wird sich Niemand den Verstand verrenken, bei letzterem kann es Einem passiren: es ist mit jener schweren, umständlichen, anscheinend sehr bedächtig erwägenden, scheinbar umsichtigen und tiefsinnigen Gelehrsamkeit verfasst, die uns Deutsche in den schmeichelhaften, aber grundlosen Verdacht gebracht hat, ein Volk von lauter Denkern zu sein. Ich werde auf die beiden Werke bei Darlegung der Gesetze der Atomverkettung wieder zurückkommen.

Sell („Grundzüge der modernen Chemie“ I. Bd., 2. Aufl., 1877) betrachtet die Chemie als eine rein descriptive Wissenschaft und behandelt sie dieser Auffassung gemäss. Im Vereine mit der Physik habe sie die Aufgabe, die leblosen Körper nach ihren äusseren Eigenschaften zu betrachten und die Veränderungen zu studiren, welche jene durch von Aussen auf sie einwirkende Kräfte erleiden, während die Naturgeschichte entweder die lebenden, organisirten Körper zu studiren, an ihnen die Gesetze des Lebens zu untersuchen habe, „ohne dabei solche Eigenschaften zu berücksichtigen, die den lebenden Körpern als Stoff schon an und für sich

zukommen, oder es sind die leblosen nur mit Rücksicht auf ihr Vorkommen in der Natur, ihre äusseren Eigenschaften zu betrachten, ohne jene Veränderungen zu beachten, welche sie durch den Einfluss äusserer Kräfte erleiden.“

So weist Sell den beiden Hauptdisciplinen der Naturwissenschaft, der Naturgeschichte und der Naturlehre, ihre Aufgabe zu; diese ist im Grunde ein und dieselbe: beide haben die äusseren Eigenschaften und etwa die äusseren Veränderungen zu studiren, welche durch äussere Einwirkungen hervorgerufen werden. Alles ist äusserlich, vermuthlich deshalb, damit der Schüler gleich am Anfang merkt, dass man Alles auf das Papier malen kann: das Pferd, die elektrische Kraft und die Structur der Verbindungen. Der einzig wesentliche Unterschied liegt in der Leblosigkeit der einen, in der Lebendigkeit der anderen Naturkörper, aber auch dieser ist kein durchgreifender. Nach jenem müsste Sell die Mineralogie der Naturlehre, die Physiologie, d. i. die Physik-Chemie der Organismen, der Naturgeschichte einverleiben.

Schon diese Eintheilung beweist, dass Sell zu denjenigen Chemikern gehört, die nur Chemie verstehen. Und damit Lichtenberg ja Recht behalte, legt Sell auch sofort eine merkwürdige Unkenntniss von dem Entwicklungsgange der theoretischen Chemie an den Tag; so wird von der atomistischen Theorie Folgendes behauptet:

„Der Erste, welcher sich die Verbindungen durch Nebeneinanderlagerung von Atomen entstanden dachte, war Dalton. Er folgerte aus dieser Annahme, dass die verschiedenen Mengen eines Körpers *A*, die sich mit ein und derselben Menge eines andern Körpers *B* verbinden können, unter sich in rationalen und commensurablen Zahlenverhältnissen stehen müssten, da die Atome einer weiteren Theilung nicht fähig sind. Es kann sich in der That nach dieser Hypothese ein Atom des Körpers *A* nur an eine ganze Zahl von Atomen des Körpers *B* anlagern. Aus dieser Annahme leitete Dalton das Gesetz der multiplen Proportionen ab, ein Ge-

setz, welches, durch den Versuch bestätigt, eine Hauptstütze für die Richtigkeit dieser Hypothese geworden ist.“ (S. 19.)

Vermuthlich stellt sich Sell vor, dass Dalton den Erzengel Gabriel — ich weiss zwar nicht, ob der sich mit Chemie beschäftigte, es kann auch ein anderer gewesen sein — an der Seite gehabt habe, der ihm die Idee der Atome einflüsterte, ihn mit ihren wunderbaren Eigenschaften bekannt machte und ihm zugleich die Experimente angab, wodurch er diese beweisen könnte. Indess lässt das Wörtchen *a priori* — ein höchst fatales Wort, welches die Kantianer schon hundert Jahre vexirt! — auch eine andere Deutung zu: vielleicht glaubt Sell, dass Dalton mit der Kenntniss des Gesetzes der multiplen Proportionen auf die Welt gekommen ist, nur bleibt dann unerklärt, warum nicht schon dessen Vater und Grossvater, ja Adam im Paradiese es gekannt habe.

Aber im Ernst! Kann ein Chemiker eine verkehrtere Ansicht bezüglich der Genesis der atomistischen Theorie haben? Können wir nach solchen Darlegungen es den scholastischen Philosophen verargen, wenn sie glauben, dass die Naturforscher genau in demselben Fahrwasser sich bewegen, in welchem sie selbst ziel- und fruchtlos herumrudern?*) Wie kommt Sell zu einer solchen Deutung, da doch die atomistische Theorie in gerade entgegengesetzter Weise entstanden ist? Die Beantwortung ist sehr einfach: Sell fasst die Entstehung exacter chemischer Theorien gerade so auf, wie die modernen Theorien thatsächlich entstehen: zuerst findet man die Idee „*a priori*“ und hinterher die Thatsachen, welche die Idee bestätigen sollen.

*) „Man möge nur niemals von der Philosophie verlangen, dass sie ihre eigenen Kinder im bunten Rocke der Naturwissenschaften nicht wieder erkenne“, sagt A. Lange (Geschichte des Materialismus II. Bd., S. 168). So lange die Kinder der Naturwissenschaften so buntfarbig gekleidet sind, hat Lange freilich ein Recht, so zu sprechen. Aber sowie sie diese Buntfarbigkeit verlieren, sowie die Resultate und Probleme der Naturforschung in einheitlichem Geiste vorgetragen oder zur Lösung vorbereitet werden, dann werden auch Lange und Genossen merken, dass zwischen ihrer Philosophie und der Naturforschung, zwischen Scholastik und exacter Philosophie ein tiefgreifender, ein principieller Unterschied besteht.

So beurtheilt diese Richtung Alles nach sich und legt damit den Beweis ab, dass ihr die Fähigkeit, einen correcten, aber ihr ungewohnten Ideengang zu verstehen, abhanden gekommen ist. Feuerbach hat ganz recht: das Maass des Wesens ist das Maass seines Urtheilvermögens, seines Verstandes!

Die Lehre von der Valenz hat sich nach unserm Autor aus der Typentheorie entwickelt. Die Thatsache, dass Frankland zuerst die Regelmässigkeit in den Verbindungen deshalb in die Augen fiel, weil er eine von Kolbe ausgesprochene Ansicht mit den von ihm entdeckten Thatsachen verglich, dass er zuerst als Ursache dieser Regelmässigkeit die Sättigungscapacität der Grundstoffe bezeichnete, — das Alles wird Sell nach der Manier Ladenburg's durch einen Abfall Frankland's und durch eine Bekehrung Kolbe's erklären.

Indessen will ich auf diese und andere Punkte nicht weiter eingehen, da ich schon Gesagtes, ja wiederholt Gesagtes nur immer wieder sagen müsste, denn es ist immer dieselbe verkehrte Auffassung. Ich will nur an einigen Beispielen zeigen, wie Sell mit Hilfe der wechselnden Valenz die Constitution der anorganischen Verbindungen deuten zu können vermeint. Da auch hier nur mit Worten ein System bereitet wird, so ist es am besten, wenn wir Sell selbst sprechen lassen. Ueber „die Constitution der Stickstoffverbindungen“ lesen wir:

„Die Betrachtung des Ammoniaks, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}''' - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, des Hydroxyl-

amins, $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{N}''' - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, des Chlorstickstoffs, $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{N} - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ etc. führt uns zur

Annahme, dass der Stickstoff in diesen und ähnlichen Körpern dreierwerthig sei; dieselbe Valenz äussert er auch im Stickoxydul,

$\begin{array}{c} \text{N}''' \\ \diagup \\ \text{N}''' \end{array} > \text{O}$, in welchem zwei Affinitäten des Stickstoffs unter sich gesättigt sind.“

Dass die doppelte Bindung der Stickstoffatome durch keinen experimentellen Nachweis begründet werden kann, erscheint Sell Nebensache; in der That ist es eine willkürliche zweite Hypothese, welche die erste Hypothese von der Dreiverthigkeit des Stickstoffs zur alleinigen Voraussetzung hat.

„Im Stickoxyd, $\begin{array}{c} \text{N}''' = \text{O} \\ | \\ \text{N}''' = \text{O} \end{array}$, sind die beiden Stickstoffatome

mit je einer Affinität unter einander verbunden; im Salpetrig-

säureanhydrid, $\begin{array}{c} \text{N}''' = \text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{N}''' = \text{O} \end{array}$, vermittelt ein Sauerstoffatom den Zu-

sammenhang der Stickstoffatome, während in der salpetrigen Säure $\text{O} = \text{N} - \text{OH}$ zwei Affinitäten des Stickstoffs durch Sauerstoff, die dritte durch Hydroxyl ausgeglichen werden.

„Andere Stickstoffverbindungen erklärt man sich am einfachsten unter Annahme der Fünfwerthigkeit des Stickstoff-

atoms, so das Ammoniumchlorid, $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$, auch spricht die

Einwerthigkeit der $(\text{NH}_4)'$ - Gruppe für die Fünfwerthigkeit

des Stickstoffs, der in der Untersalpetersäure, $\begin{array}{c} \text{O} = \overset{\vee}{\text{N}} = \text{O} \\ | \\ \text{O} = \overset{\vee}{\text{N}} = \text{O} \end{array}$, im

Salpetersäureanhydrid, $\begin{array}{c} \text{O} = \overset{\vee}{\text{N}} = \text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O} = \overset{\vee}{\text{N}} = \text{O} \end{array}$, und in der Salpetersäure,

$\begin{array}{c} \text{O} = \overset{\vee}{\text{N}} = \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ ebenfalls fünf Bindungseinheiten auszugleichen

vermag.“ Die Formel N_2O_4 für die Zusammensetzung der Untersalpetersäure ist jedoch nur für niedere Temperaturen zu-

270 Die Widersprüche in der Auffassung

treffend, wo die Dampfdichte der Verbindung = 3.18. während sie bei höheren 1.58 beträgt. woraus sich die Formel NO , ableiten würde. Um die „Constitution“ oder „Structur“ darzulegen, nehmen jedoch die modernen Chemiker immer erstere Formel an, da diese der Annahme der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs sich wenigstens einigermaassen fügt; ich sage einigermaassen, denn dafür, dass in der Untersalpetersäure die Stickstoffatome einen Anziehungswerth ausgetauscht, lässt sich eben so wenig ein Beweis liefern, als dass sie im Stickoxydul deren zwei gegenseitig gebunden haben. Die Formel NO_2 , welche aus der Dampfdichte bei höherer Temperatur abgeleitet ist, hat die fatale Eigenthümlichkeit, dass weder bei Annahme eines drei-, noch eines fünfwerthigen Stickstoffs die Valenzen sich glatt absättigen, d. h. der „Theorie“ Genüge leisten. Noch schlimmer gestaltet sich die Sache beim Stickstoffoxyd, dem ohne allen Grund die Formel N_2O_2 beigelegt wird. Um diese Willkür zu rechtfertigen, sieht sich Sell zu folgenden köstlichen Bemerkungen veranlasst: „Das Gasvolumgewicht des Stickoxyds wurde zu 15 gefunden, woraus sich das Molekulargewicht 30 und die Formel NO ableitet; ob dem Gase bei sehr niederer Temperatur, analog der Untersalpetersäure, die Formel N_2O_2 zukommt, lässt sich bis jetzt durch den Versuch nicht entscheiden, immerhin erscheint aber diese Annahme denkbar*). da die Formel N_2O_2 mit der Dreiwertigkeit des Stickstoffs in Einklang zu bringen ist, während die Formel NO den Stickstoff zweiwerthig erscheinen lässt, was sehr unwahrscheinlich ist, da die Werthigkeiten eines Elementes entweder immer nur durch unpaare oder nur durch paare Zahlen ausgedrückt werden.“ (S. 182.) In der Structurformel

$$\begin{array}{c} \text{N} = \text{O} \\ | \\ \text{N} = \text{O} \end{array}$$

stecken demnach drei Hypothesen. Die Formel selbst

*) Ich möchte hier Herrn Sell beiläufig fragen, was er denn unter „Denkbarkeit einer Annahme“ versteht, und was er damit beweisen will: Denkbar ist ohne Berücksichtigung der Thatsachen schlechterdings Alles, und gerade diese Denkbarkeit ist der Grund aller Willkür.

ist rein hypothetisch, diese Hypothese wird begründet durch die zweite von der Dreiwerthigkeit des Stickstoffs und diese wiederum durch die dritte, welche dahin lautet, dass die Werthigkeiten der Elemente entweder immer durch paare oder immer durch unpaare Zahlen ausgedrückt werden.

Drei Hypothesen für eine Verbindung, welche aus zwei Atomen besteht — mehr kann unmöglich in der Hypothesenmacherei geleistet werden. Nun ist aber das nur ein Autor; ganz anders gestaltet sich die Constitution der Stickoxyde, wenn wir einen andern vornehmen, z. B. Dr. Ph. Th. Büchner, („Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft“ *), II. Aufl., 1878). Das Stickoxydul

besitzt nach diesem die Structur $\begin{array}{c} N^v \\ ||| \\ N^v \end{array} > O$, das Salpetrigsäure-

anhydrid $\begin{array}{c} N^v & O'' \\ & \diagdown \diagup \\ || & \\ N^v & O'' \\ & \diagup \diagdown \\ N^v & O'' \end{array}$. Im Stickoxyd wird der Stickstoff als drei-

werthig angenommen und ihm die Structur $\overset{|}{N}''' = O$ ertheilt. Dieser Strich nach oben deutet sinnig an, dass der Stickstoff noch Appetit nach einer dritten Valenz hat; das Stickoxyd gehört somit zu den „ungesättigten Atomcomplexen“, die Büchner also definirt und unterscheidet: „Dieselben können zweierlei sein; entweder existiren sie für sich in freiem Zustande und unterscheiden sich von den Verbindungen mit ausgeglichenen Verwandtschaftseinheiten nur insofern, als bei Annahme bestimmter Valenz der Atome eine Ausgleichung sämtlicher Valenzen nicht denkbar ist und also angenommen werden muss, dass durch die partielle Sättigung die weiteren Bindekräfte in einen gewissen inerten Zustand gelangt sind; oder die ungesättigten Atomcomplexe verhalten sich wie freie Atome eines

*) „Nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft“, das ist der Titel, unter welchem man die Waare an den Mann bringt: gerade wie in den Modewaarenläden nur das „Neueste“ verkauft wird, wenn es auch noch so alt und geschmacklos ist!

Elementes, man nennt sie dann zusammengesetzte Radicale. Ebenso wie die einzelnen Atome können auch die Radicale nicht in freiem Zustande existiren, kommen nur in Verbindung mit anderen Atomen oder zusammengesetzten Radicalen vor, und besitzen eine dem Ueberschuss an Verwandtschaftseinheiten entsprechende Werthigkeit.“ (S. 611.)

Von den „ungesättigten Atomcomplexen“ mit „inerten Bindekräften“ werden 15 Beispiele gegeben; ich nehme nur eins heraus, welches an der Spitze steht, es ist das Stickoxyd. Von diesem berichtet der Verfasser wahrheitsgetreu S. 197 seines Werkes: „Dieses ist ganz besonders durch die Eigenschaft ausgezeichnet, dass es beim Zusammentreffen mit der atmosphärischen Luft oder Sauerstoff unter Erwärmen rothbraune Dämpfe bildet und sich in Untersalpetersäure verwandelt.“ Hieraus geht hervor, dass die Bindekräfte des Stickoxyds keineswegs inert sind, ja es giebt wenig Körper, welche sich mit so grosser Begierde mit Sauerstoff vereinigen; denn die Verbindung erfolgt ohne alles Zuthun, sogar bei Abschluss des Lichtes, und ist von einer sehr ansehnlichen Wärmeentwicklung begleitet. Man sieht, dass hier das Wörtchen „inerte Bindungskraft“ wiederum die Lücken der Theorie, ihren Widerspruch mit den Thatsachen zu verdecken hat; denn inert ist die Bindungskraft beim Stickoxyd jedenfalls nicht. Es ist ferner klar, dass durch Unterscheidung von inerten und freien Bindekräften kein genügendes Kriterium für sogenannte ungesättigte Verbindungen und für Radicale geschaffen wird; da muss man denn doch etwas umsichtiger verfahren. Auf die übrigen 14 Beispiele will ich nicht weiter eingehen, obwohl sich darunter noch mindestens 7 bis 8 befinden, deren Bindekräfte gleichfalls nicht als inert bezeichnet werden können. Kolbe schärft nicht ohne Grund ein: Zum Definiren gehört Einsicht, Umsicht, Vorsicht!

In der Auffassung der Constitution der Salpetersäure und des Salpetersäureanhydrides stimmen endlich Sell und Büchner überein.

Beilage zum IX. Capitel.

Chemische Ideen und Begriffe von Professor Lossen.

(Vergl. oben S. 228.)

Die Abhandlung von Lossen ist in „Justus Liebig's Annalen der Chemie“ Bd. 204, Jahrgang 1880, S. 265—364 erschienen, welche dormalen von H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer und J. Volhard redigirt werden. Obwohl die Annalen längst aufgehört haben, das zu sein, was sie unter Liebig's, Wöhler's und Kopp's Redaction waren, so gelten sie doch immer noch für das bedeutendste Organ der wissenschaftlichen Chemie. Dieser Umstand allein ist es, der mich veranlasst, einige Stücke der Lossen'schen Abhandlung mitzutheilen und mit Randglossen zu versehen; denn ich meine, es müsste für ein grösseres Publikum nicht unwichtig sein zu erfahren, welche Veränderung mit einem wissenschaftlichen Journal vorgegangen ist, das dem kritischen Geiste eines Liebig seinen Ursprung und seine weittragende Bedeutung verdankt.

Kolbe hat sich veranlasst gesehen, gegen Manches, was in dieser Abhandlung bezüglich seiner Ansichten behauptet ist, zu protestiren. Von allgemeiner Wichtigkeit sind folgende Bemerkungen: „Es ist nicht meine Absicht, die viel Dichtung und wenig Wahrheit, wenig Sinn und viel Nichtsinn, viel Triviales und viel Ueberschwängliches enthaltende Arbeit von Lossen eingehend zu besprechen — ich fühle mich dazu ausser Stande; denn wer es für möglich hält, die absolute Lage der Atome im Raume erkennen zu lernen (s. S. 281 der Abhandlung), mit dem lässt sich nicht verhandeln —, ich will nur gegen einige darin vorkommende Entstellungen und Verdrehungen meiner Worte und meiner Ansichten Einsprache erheben.“ Journ. f. prakt. Chem. [2] Bd. 23, S. 489—496.

Obwohl das sicherlich einer scharfen Verurtheilung aufs Haar ähnlich sieht, so glaube ich doch, dass es das Glimpfichste ist, was Kolbe von seinem Standpunkte aus sagen konnte.

Ich begnüge mich mit Randbemerkungen, die lediglich den Zweck haben, den Sinn des Nichtsinns oder den Nichtsinn des Sinns — es ist beides gleich richtig — unmittelbar darzuthun. Wollte ich eine eingehende Kritik schreiben, so hätte ich ein besonderes Buch zu verfassen, das aber

weniger von Chemie als von Logik, so wie diese etwa in Elementarschulen in concreto geübt wird, handeln dürfte.

In §. 2 lesen wir: „Die Lage der Atome im Raum der Molekel ist bedingt durch die Anziehung, welche die Atome auf einander ausüben.“ §. 10 dagegen lautet also: „Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die verschiedenartige Bindung der Atome innerhalb der Molekel bedingt ist durch die verschiedenartige Lage derselben im Raume.“

Also zuerst ist die Lage oder Bindung der Atome eine Folge der Anziehung und dann ist die Bindung eine Folge der Lage; was wiederum so viel heisst: Die Lage der Atome ist Folge der Lage oder sie ist Ursache ihrer selbst. Weiter kann die Begriffsverwirrung sich nicht mehr steigern!

In §. 10 heisst es dann: „Die Annahme, dass diejenigen Atome, welche mit einem gegebenen Atom direct verbunden sind, im Allgemeinen demselben auch räumlich näher stehen als andere Atome in der nämlichen Molekel, kann meines Erachtens ohne alle Bedenken gemacht werden. Denn die entgegengesetzte Annahme, dass die ausserhalb der Bindungszone eines Atoms befindlichen Atome demselben räumlich näher gelegen seien als die innerhalb seiner Bindungszone befindlichen, erscheint nach Allem, was wir über die gegenseitige Einwirkung der Massen wissen, weniger wahrscheinlich.“

Lossen hält es demnach für nur „weniger wahrscheinlich“, dass ein Atom, welches mit einem anderen chemisch nicht vereint ist, sich gleichwohl in näherer Berührung mit diesem befindet als ein zweites, welches von diesem chemisch gebunden ist. Wenn also Jemand behaupten würde, dass der physikalische Satz: Die Grösse der Anziehungskraft zweier Massen ist dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional, für die chemische Affinität also verändert werden müsste: Dieselbe ist direct proportional dem Quadrat der Entfernung, so wäre Lossen ohne Zweifel im Stande, einen solchen Kopf noch für gesund und einer wissenschaftlichen Auseinandersetzung für zugänglich zu halten. Ich gestehe, dass meine Toleranz der Ansichten so weit nicht geht.

Woran Lossen erkennt, dass eine Ansicht Sinn oder Nichtsinn enthält, das habe ich überhaupt nicht herausfinden können; so sagt er einmal von einer Ansicht Erlenmeyer's: „Die Vorstellung enthält nichts Widersinniges; ob sie der Wirklichkeit entspricht, wird überhaupt nicht zu entscheiden sein; ob sie nothwendig, nützlich, consequent durchführbar ist, das lässt sich discutiren.“ (S. 325.) Ich glaube, dass Lossen der Physiologie des Geistes einen nicht geringen Dienst leisten würde, wenn er seine Kriterien für Sinn und Nichtsinn gefälligst einmal bekannt geben würde.

„Nach den herrschenden Ansichten kann man nur sagen, dass der Werth eines Atoms mindestens so gross ist, als die Anzahl der direct mit demselben verbundenen Atome; derselbe wird aber sehr oft grösser angenommen, indem man ihn nicht allein aus der Anzahl der direct verbundenen Atome ableitet, sondern gleichzeitig aus deren Werth. Ein Atom wird nicht nur dann für n-werthig gehalten, wenn mit demselben n-Atome direct verbunden sind, sondern auch dann, wenn mit demselben weniger als n-Atome verbunden sind, wenn aber die Summe, welche man durch Addition der Werthe dieser Atome erhält, = n ist.“ So definiert

Lossen den Begriff der Werthigkeit! Aber nicht genug: gleich auf der nächsten Seite (S. 284) giebt er noch folgende Definition: „Der Werth eines Atoms ist eine Zahl, welche ausdrückt, wie viel Atome sich in der Bindungszone desselben befinden. Da die Zahl der mit dem nämlichen mehrwerthigen Atom direct verbundenen Atome in verschiedenen Molekeln wechselt, so ist auch der Werth des nämlichen mehrwerthigen Atoms wechselnd.“

Ich habe, leider, viel Zeit dem Studium der „herrschenden Ansichten“ gewidmet; aber solchen Definitionen bin ich doch nicht begegnet. Eine Art Erklärung liegt vielleicht in folgenden Worten Lossens: „Wir sprechen oft deutlich genug, ohne streng logisch zu sprechen.“ (S. 285.) Dass Lossen nicht „streng logisch“ spricht, das gebe ich gerne zu; dass er aber trotzdem deutlich genug ist, das kann ich nicht zugeben.

S. 298: „Molekeln mit freien Affinitäten schreibt man eine ihnen eigenthümliche Art, mit anderen Molekeln in Wechselwirkung zu treten, zu“ — das erkenne ich so gerne an, als dass Lossen eine eigenthümliche Art zu denken und zu schreiben hat.

Vorher aber hatte Lossen bewiesen, dass es ganz gleichgültig ist, ob die Affinitäten frei oder gebunden sind; das macht er also: „Was nicht ist, das schlummert auch nicht, und was schlummert, das ist auch da — ich sehe keinen Unterschied in den beiden Anschauungsweisen. Denn ob man zwei gebundene und zwei freie, oder zwei fungirende und zwei schlummernde addirt, zwei und zwei geben doch immer vier.“ (S. 287.)

Obwohl es als sehr erfreulich zu begrüßen ist, dass solche mathematische Grundwahrheiten sich der Zustimmung des Herrn Lossen rühmen dürfen, so glaube ich doch, dass die damit begründete Behauptung unhaltbar ist. Dagegen bin ich überzeugt, dass nachfolgende, nach dem Muster von Lossen gebildete Behauptung unangreifbar ist: Ob Lossen denkt oder schlummert, Lossen ist immer da und es ist immer derselbe Lossen; ich sehe keinen Unterschied, ob Lossen denkt oder schlummert.

S. 304: „Wir sprechen wohl von den relativen Quantitäten, welche einander anziehen; eine relative Quantität ist aber nur ein Begriff, und Begriffe ziehen einander überhaupt nicht an, sondern Körper ziehen einander an.“ Ich fürchte, dass es etwas schwer sein dürfte, mit Lossen nicht bloß eine wissenschaftliche Discussion, sondern auch eine ganz gewöhnliche Unterhaltung zu pflegen; denn bei ihm fehlt es an den Anfangsgründen. Wenn ich z. B. sagen würde: Die Rose ist roth, so würde mir Lossen entgegen: Die Rose ist ein Begriff und ein Begriff ist nicht roth. Oder: Das Wetter ist schön, oder: es ist garstig, so würde er antworten: Dummes Zeug! Wetter ist ein Begriff, ein Begriff ist aber nicht schön, er ist aber auch nicht garstig.

Dass alle Worte*), ausgenommen die Nomina propria, einen Begriff ausdrücken und als Zeichen eines Begriffes zu betrachten sind, das weiss

*) Selbstverständlich nur dann, wenn sie nicht weiter bezeichnet sind. Denn wenn ich sage: Meine Rose oder die Rose an diesem Stock ist roth, so ist das Wort Rose kein Begriff mehr, sondern ein höchst reales Ding, welches für sich selbst spricht. Dies nur zur Notiz für superkluge Leute!

Lossen nicht. Das einzig Reale sind ihm die Atome; die sind ihm so real wie Glicker, von denen er zu seiner Vergewisserung vermuthlich immer einige in der Tasche mit sich führt. Denn unmittelbar nachher lesen wir: „Die Körper, welche innerhalb der Molekel einander anziehen, sind die Atome.“ Aber was wird nun aus der modernen Chemie, wenn gerade die Atome solche Begriffe und noch dazu rein hypothetischer Art sind, die also nur einem Bedürfniss unseres Denkens entsprungen sind und denen ausserhalb desselben keine Realität zukommt? Herr Lossen möge doch nicht gar so rigoros verfahren! Er hebt nicht blos jede unschuldige Unterhaltung, jede wissenschaftliche Discussion, ja das Denkvermögen selbst auf, das wäre Alles noch zu ertragen; aber er hebt auch die moderne Chemie auf und das wäre unerträglich: denn von ihr leben so viele Chemiker. Herr Lossen möge sich doch hüten, den Ast abzusägen, auf dem er sitzt!

S. 305: „Erlenmeyer macht die Annahme, dass die Hälfte des Gewichts des Atoms wirke, und das kann man überhaupt nicht annehmen, weil die Hälfte des Gewichts kein Körper, sondern nur ein Begriff ist.“ Diese Ansicht des Herrn Lossen über die Hälfte eines Gewichtes ist nun höchst schief; wenn sie zutreffend wäre, so würde unser Haushalt, ja unsere gesammte Oekonomie durch kleine Zufälligkeiten sehr beträchtliche Störungen erleiden. Zum Beispiel. Die Köchin des Herrn Lossen hat den Auftrag erhalten, vom Markte ein Pfund Butter mitzubringen; sie findet, aber nicht die entsprechende Qualität und nimmt nur ein halbes Pfund mit. Herr Lossen wird sich dann statt der Butter einen Begriff auf das Brot streichen, weil „die Hälfte des Gewichtes kein Körper, sondern nur ein Begriff ist.“ Will es dann das Unglück, dass die Köchin statt des ganzen sechspfündigen Laibes nur einen halben dreipfündigen erhält, so streicht Herr Lossen seine Begriffsbutter oder seinen Butterbegriff — ich weiss nicht, was das Richtigere ist — auf sein Begriffsbrot; aber — und das wäre ein entsetzlich trauriger Fall — Herr Lossen stände dann in Gefahr, bei dieser Begriffssesserei zu verhungern; denn Begriffe sättigen leider nicht, weshalb auch schon mancher grosser Dichter und Denker unseres gepriesenen Vaterlandes am Hungertuche genagt hat. Wäre Herr Lossen in München, so würde er sich nie eine „Halbe“, sondern immer eine „Ganze“, d. h. Maass einschenken lassen, eben weil eine Halbe nur eine relative Quantität, diese nur ein Begriff ist und man einen Begriff doch nicht gut in ein Glas thun und trinken kann. Obwohl nun dieses Verfahren in besonderen Fällen zu einigen Unbequemlichkeiten führen dürfte, — die Münchener Biere sind etwas stark — so glaube ich doch, dass Herr Lossen sich dabei im ganzen wohler befinden würde, als mit seiner Königsberger Begriffsklauberei!

S. 313: „Aequivalent- oder Mischungsgewichte sind relative Gewichte theilbarer Massen, Atomgewichte relative Gewichte untheilbarer Massen. Nehmen wir überhaupt die atomistische Hypothese an (jetzt wird es auf einmal eine Hypothese, während doch sonst Lossen der Ansicht ist, dass die Atome das einzig Reale sind! R.), so wirken innerhalb der Molekel nur Atome auf einander ein (ei! ei! solche hypothetische begriffliche Wesen können wirken? ziehen sich am Ende gar an? R.); die Atomgewichte sind die relativen Gewichte der auf einander wirkenden Körper. Die Aequivalentgewichte — soweit sie von den Atomgewichten verschieden

sind — sind nicht die relativen Gewichte (also zuerst sind sie die relativen, dann sind die nicht relativen und wiederum die relativen, wenn sie mit den Atomgewichten zusammenfallen! R.) der auf einander wirkenden Körper, sondern die relativen Gewichte gedachter Summen oder (! R.) Bruchtheile dieser Körper. Körper, deren relative Gewichte die Aequivalentgewichte wären, wirken innerhalb der Molekel nicht auf einander ein.“!!

Da also das Atomgewicht des Chlors und des Wasserstoffs gleich dem Aequivalentgewicht dieser Elemente ist, so üben Chlor und Wasserstoff im Molekül Chlorwasserstoff keine Einwirkung auf einander aus. Das schreibt ein deutscher Professor! Es ist ein wahres Glück, dass die Annalen nur in die Hände von solchen Leuten fallen, deren Verstand entweder hinreichend entwickelt oder an dem nichts mehr zu ruiniren ist. Man kann es Kolbe nicht übel nehmen, dass er von dem „die Feder ergreifenden Atome Hand den Handschuh abstreifte“, als er an Lossen seine Abfertigung schrieb.

S. 343: „Es kann wohl als wahrscheinlich gelten, dass die Gestalt der Molekel, so weit dieselbe der Beobachtung zugänglich ist, wesentlich abhängt von der von den Atomen in der Molekel durchlaufenen Bahn.“

Das verstehe ich so: „Die Gestalt der Molekel wird durch die Bahnen bedingt, welche die Atome innerhalb der Molekel beschreiben; und diese sind der Beobachtung zugänglich.“ Was es nun mit dieser Beobachtung für eine Bewandniß hat, das lesen wir S. 346, wo es heisst:

„Der Satz, dass die Art der Bewegung der Atome unbekannt ist, ist gewiss insofern richtig, als wir noch keine Thatsachen kennen, welche uns gestatten, den Atomen innerhalb der Molekel eine bestimmte Art der Bewegung zuzuschreiben.“

Lossen giebt also zu, dass er nicht einmal eine Thatsache kennt, welche auf eine Bewegung der Atome innerhalb der Molekel schliessen lasse, während er vorhin behauptete, dass eben diese Bewegungen der Beobachtung zugänglich seien und zur Ermittlung der Gestalt der Moleküle dienten! Das ist denn doch ein palpabler Widerspruch. Aber das thut nichts: eine geschmackvolle Abwechslung in den Ansichten bringt jede Mode mit sich.

S. 356: „Der vielfach gemachten Annahme, dass ein möglichst vollständiger Ausgleich aller Affinitätseinheiten in den Molekeln anzunehmen sei, liegt meines Erachtens wenigstens theilweise der Gedanke zu Grunde, dass den Affinitätseinheiten ein Ausgleichsbestreben innewohnt, ein Bestreben, einer Anziehung Folge zu leisten, mit welcher sie gegenseitig auf einander wirken, oder kürzer gefasst, dass die Affinitätseinheiten einander anziehen. Ich habe zur Genüge hervorgehoben, dass ich ausschliesslich den Atomen eine gegenseitige Anziehung zuschreibe. Ob neben dieser eine gegenseitige Anziehung der Affinitätseinheiten anzunehmen ist, das kann man erst beurtheilen, wenn genau definirt ist, was denn eigentlich eine Affinitätseinheit ist. Vor der Hand erscheint mir weder die Annahme freier Affinitätseinheiten, noch diejenige mehrfacher Bindung zweier Atome, noch überhaupt diejenige der Affinitätseinheiten gerechtfertigt zu sein.“

Um den Sinn dieses Nichtsinns oder den Nichtsinn des Sinns darzu-
thun, muss man auf die eigenthümlichen Vorstellungen zurückzugehen

suchen, die Lossen sich vom wissenschaftlichen Denken und Begreifen gemacht hat. Diese sind meines Erachtens folgende; ich sage meines Erachtens, denn Lossen ist viel zu wenig geschult, um klar sagen zu können, was er eigentlich will; es treibt und gährt etwas in ihm; worin das aber besteht, das weiss er nicht. Lossen meint nämlich, man könne und müsse, um zu begreifen, nur mit dem Realen, wirklich Seienden denken, alle Abstractionen müssten als irreführend vermieden werden. Was nun als real, als wirklich seiend anzunehmen ist und was nicht darüber hat sich Lossen freilich die sonderbarsten Vorstellungen gebildet. Erstens weiss er nicht, dass das absolut Reale eben das vom Denken Unterschiedene, das für sich selbst Sprechende, das Sinnliche ist, welches sich aber solches nicht denken, sondern nur anschauen lässt*). Zweitens weiss er nicht, dass alles Denken, selbst auf seiner untersten Stufe, ein Abstrahiren ist und dass es auf seiner nächst höheren Stufe in einem Verbinden und Trennen des Abstrahirten nach dem Gesetz der Identität und des Widerspruchs**) besteht.

Wenn nun Lossen sagt, die Affinitätseinheiten könnten sich nicht anziehen, so hat das folgenden Sinn. Lossen sieht ein, dass Affinität und Affinitätseinheiten Abstracta, Begriffe sind, womit man dasjenige bezeichnet, was die Ursache der chemischen Verbindung und Trennung ist. So etwas könne man aber nicht annehmen, denn, sagt Lossen, Begriffe ziehen sich nicht an. Das absolut Reale sind nun Lossen — und darin liegt der Grundfehler — die Atome. Hier weiss er nicht, dass eben die Atome Begriffe sind, die nur in dem Denkvermögen des Menschen wurzeln und denen gar keine Realität ausserhalb desselben zukommt. Da unser Verstand die Dinge nicht auf einmal und nicht bis zum letzten Grunde zu durchschauen vermag, so setzt er seinem Denken Schranken, um innerhalb dieser Schranken die Dinge nach ihrer räumlich-zeitlichen Aufeinanderfolge ordnen, d. h. begreifen zu können. Solche freiwillig dem Denken gesetzte Schranken und nichts weiter sind die Atome.

Was uns Lossen in höchst unklarer, schwulstiger Weise darthun will, das ist ein Stück des grossen, geistigen Kampfes, der unsere ganze Gegenwart durchbebt und der seines Abschlusses noch harret. Dieser Kampf wird durch folgende Fragen begrenzt: Was ist Wahrheit? Was ist Wissen? Worin bestehen die Kriterien der Erkenntniss?

Lossen ist ein Kämpfer, aber er kämpft erbärmlich, weil mit erbärmlichen Waffen. Lossen ist ein Kritiker, aber nur in dem Sinne als der sinnreiche Junker von La Mancha ein hochherziger Ritter ist. Wie dieser durch das Lesen von Ritterromanen die Fähigkeit zur Beurtheilung der einfachsten Verhältnisse verloren hatte, so jener durch das Studium der modernen Theorien die zur Discussion tiefer liegender wissenschaftlicher Fragen.

*) Uebrigens bilden Anschauen oder sinnlich Wahrnehmen selbst die unterste Form des Denkens, wie in meiner Schrift „L. Feuerbach's Philosophie“ nachgewiesen ist; jedoch konnte ich hier selbstverständlich nicht so tief eingehen.

**) Auch diese logischen Gesetze sind als Gesetze der Sinne aufweisbar, wie ebenda gezeigt wird.

Anfangs wollte ich Lossen nur mit Sarkasmen bekämpfen; aber schliesslich that es mir doch leid — man muss das Denken in jeder Form ehren — und ich habe mich bemüht, den Sinn des Nichtsinns aufzudecken. Dass ich Herrn Lossen dadurch genützt oder ihn mir gar zum Danke verpflichtet habe, bin ich so klug, nicht zu glauben. Es dankt's einem Niemand, wenn man ihm die Augen öffnet.

Herr Lossen wirkt in Königsberg. Es ist, wie mich dünkt, für Königsberg gut, dass es seinen Titel „Stadt der reinen Vernunft“ schon vor hundert Jahren erworben hat.

X.

Die Theorie der Atomverkettung nach Lothar Meyer und A. Wurtz.

Ich komme nun zur Darlegung der Theorie oder der Gesetze der Atomverkettung; beide Ausdrücke, obwohl sie durchaus Verschiedenes besagen, werden zur Bezeichnung unseres Gegenstandes angewendet, beide aber sind gleich falsch. Denn von einer Theorie im naturwissenschaftlichen Sinne kann man nur dann sprechen, wenn eine Reihe von zusammengehörenden Thatsachen aus einem bewiesenen oder angenommenen Princip so abgeleitet werden können, dass dieses als die Ursache von den Thatsachen sich darstellt. So ist die Atomtheorie eine Theorie, weil die Thatsachen, welche wir unter der Bezeichnung „Gesetz der multiplen Proportionen“ zusammenfassen, mit der Nothwendigkeit eines logischen Schlusses aus dem Atombegriffe folgen. Wer sich entschliesst, den Atombegriff anzunehmen. — und ich meine, dass dies Jeder thun müsse, insofern er nicht im Stande ist, haltbare Gründe dagegen aufzubringen; denn der Charakter einer Wissenschaft liegt in der Objectivität, d. i. Nothwendigkeit ihrer Principien — der muss sich sagen, dass er das Gesetz der multiplen Proportionen verstehe, weil er es erklären könne. Denn etwas Verstehen oder Erklären heisst nichts anderes, als eine Thatsache aus einem gegebenen Grunde ableiten, d. i. als nothwendig erkennen, oder ein Complicirteres auf ein Einfacheres zurückführen.

In Capitel VI habe ich dargelegt, wie Kolbe die organischen Verbindungen aus den unorganischen ableitet und somit erklärt. Kolbe geht von der Zusammensetzung des Kohlen-

säurehydrats aus und zeigt, dass man durch Anwendung des aus der Erfahrung stammenden Begriffs der Substitution aus dieser einfachen Verbindung die Säuren, die Aldehyde, die Alkohole und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe ableiten könne; in vollkommen analoger Weise weist er die organischen Verbindungen des Stickstoffs, des Schwefels, des Phosphors, des Arsens, des Antimons u. s. f. als die Derivate der entsprechenden unorganischen Verbindungen auf. Wie sehr Kolbe mit dieser Theorie dem wirklichen Sachverhalt nahe gekommen ist, — der jeweilige Stand unserer Wissenschaft erlaubt uns nicht zu sagen, dass er damit völlig erschöpft sei, — davon hatten wir einen Beweis, wie er überzeugender nicht geführt werden konnte, als Kolbe die Natur und Bildung von Verbindungen beschrieb, die noch gar nicht entdeckt waren.

Wir haben so eine Theorie der organischen Verbindungen kennen gelernt, welche bis jetzt unübertroffen dasteht, ja, wie ich glaube, in formaler Hinsicht heute schon das Höchste leistet, was überhaupt geleistet werden kann. Denn wenn auch gar nicht beweifelt werden darf, dass wir später in materialer Beziehung Theorien erhalten werden, die den Umfang des Erklärten noch beträchtlich erweitern, so dürfte es doch unmöglich sein, mit einem noch geringeren Aufwand von leitenden Principien einen eben so grossen Kreis von Thatsachen zu beherrschen, in die Gewalt des menschlichen Denkens zu bringen.

Denn Kolbe legt, wie wir gesehen haben, nur Folgendes zu Grunde: 1) die experimentell ermittelte Zusammensetzung der unorganischen und organischen Verbindungen, 2) ihr chemisches Verhalten, 3) die Unterscheidung extra- und intraradicaler Sauerstoffatome und 4) die Thatsache, dass elektro-negative Radicale durch elektropositive und umgekehrt ersetzt werden können.

Damit legte er einen weiteren Beweis ab für den noch anderwärts bestätigten Satz, dass Einheit und Einfachheit der Principien die ersten Kriterien der Richtigkeit einer Theorie sind.

Mit diesem äusserst schlichten Apparat von Begriffen und Thatsachen ist es Kolbe möglich gewesen, eine verhältniss-

mässig ungeheure Menge von organischen Verbindungen zu deuten, und er führt diese Deutung durch, was noch ganz besonders hervorzuheben ist, ohne Einschleifung irgend eines Secundärphantasmas.

Das ist eine Theorie. Und dass diese trotzdem nicht die Anerkennung gefunden hat, welche sie verdient, dass neben ihr noch eine andere, sogenannte moderne besteht, welche in allen wesentlichen Punkten so ziemlich das Gegentheil ist — das wird man, glaube ich, später für einen sprechenden Beweis ansehen, welcher geringe allgemeine und sachliche Bildung nothwendig war, um für einen modernen Chemiker gelten zu können.

Als eine Theorie kann nun die sogenannte Atomverkettung nicht betrachtet werden. Schon bei der Darlegung der Hypothese der constanten Valenz, so wie dieselbe von Erlenmeyer begründet und weiterhin zur Deutung der Constitution der organischen Verbindungen verwendet worden ist, habe ich darauf hingewiesen, dass das Princip der Atomverkettung, d. h. die Idee einer ein-, zwei- und dreifachen Bindung der Atome nichts weiter ist, als eine Reihe von Secundärphantasmen, zu welchen jene unbegründete Hypothese nöthigt, wenn sie die alleinige Grundlage zur Aufklärung der Constitution bilden soll. Wir haben ferner gefunden, dass unsere Kenntniss von der Valenz lediglich eine Kenntniss der verschiedenen numerischen Werthe ist, in welchen sich die einfachen und zusammengesetzten Radicale unter einander vereinigen. Nun können wir aber über den Grund dieser Verschiedenheit bei einfachen Radicalen gar nichts, bei zusammengesetzten nichts Erschöpfendes — denn die Werthigkeit der zusammengesetzten Radicale ist nur eine Folge von der Werthigkeit der einfachen — aussagen, es ist somit klar, dass, so lange als dieser Grund nicht aufgedeckt ist, die Valenz nicht als ein Princip aufgestellt werden kann, welches Alles erklärt.

Mit jenem Aufweis hätte ich eigentlich meine Kritik beschliessen können. Jedoch die Art und Weise, wie die Vertreter der modernen Richtung ihre Probleme formuliren und Lösungen hierfür aufstellen, ferner die Verschiedenartigkeit in

ihren Ideengängen, die Widersprüche, die an allen Punkten sich bemerkbar machen, und ähnliche Erwägungen nöthigen mich anzunehmen, dass mit einem so einfachen Aufweis fast nichts würde bewirkt werden.

Den Gegenstand der nachfolgenden Darlegung und der sich daran anschliessenden Kritik bildet das VII. Capitel des Werkes von Lothar Meyer, welches als „das Gesetz der Atomverkettung“ betitelt ist. Schon der Titel dieses Capitels sowie die Reihenfolge, welche es gegenüber den anderen einnimmt, belehrt uns, dass L. Meyer sich im Unklaren bezüglich der Quelle befindet, aus welcher etwa diese angeblichen Gesetze geflossen sein könnten. Die Capitelfolge ist nämlich die: VI. Capitel: Combinationsformen der Atome, Typen; VII. Capitel: Das Gesetz der Atomverkettung; hierauf folgt das achte, welches für uns ohne Interesse ist und dann erst als neuntes die Lehre von der Valenz. Was L. Meyer mit einer solchen Eintheilung bezwecken will, ist mir nicht völlig klar geworden, und was ich darüber äussere, sind Vermuthungen, deren Wahrscheinlichkeit dahin gestellt bleiben mag.

Hat L. Meyer damit andeuten wollen, dass das Gesetz der Atomverkettung sich auf demselben Grund und Boden befindet wie die nunmehr glücklich überstandene Typentheorie? Hiergegen wäre an sich nichts einzuwenden; aber es ist nicht anzunehmen, dass L. Meyer Gesetze, die er eben erst entwickelt, auf gleichen Rang mit einer Theorie stellen will, die nicht mehr existirt. Seine eigentliche Absicht ist wohl gewesen, durch eine solche Eintheilung ein genetisches Verhältniss zwischen Typen- und Structurtheorie zu erweisen. Ein solches besteht aber in Wahrheit nicht; richtig ist nur, dass beide Theorien einer gleich fehlerhaften Behandlung ihren Ursprung verdanken. Die Typentheorie war nicht entwicklungsfähig, sie betrachtete es als ihre alleinige Aufgabe, die verschiedenen Verbindungen einem Typus zuzuweisen, damit war Alles erledigt. Der Typus war der nicht weiter deducirbare Grund der verschiedenen Verbindungen, die Frage nach der Ursache des Typus blieb vollkommen unberührt. Erst Frankland zeigte,

dass der Typus nicht Grund, sondern Folge ist und zwar die Folge von der verschiedenen Sättigungscapacität der Grundstoffe. Und erst als dieses ausgesprochen war, erkannten die Typentheoretiker den grossen Fehler, den sie gemacht hatten, und ihre Bemühungen waren nun darauf gerichtet zu beweisen, dass die Erkenntniss der Valenz der eigentliche Sinn und Zweck der Typentheorie gewesen sei.

Unglücklicherweise sind sie aber nicht zur vollkommenen Enttäuschung gelangt, denn mit der Valenzlehre wiederholt sich nun genau dasselbe Spiel wie mit der Typenlehre: die Valenz gilt als der letzte Grund der Verbindungen, die Aufgabe der Deutung der Constitution besteht allein darin zu ermitteln, wie die Valenzen der einzelnen Elemente in der Verbindung vertheilt oder, was dasselbe ist, wie die Elemente unter einander verkettet sind. Die classische Schule hat sich aber keinen Augenblick über den wahren Sachverhalt getäuscht, sie hat sofort eingesehen, dass auch die Valenz nicht der letzte Grund dieser Verbindungsregelmässigkeiten sein könne, dass vielmehr auch sie nur die Wirkung anderer, dermalen aber noch nicht bestimmbarer Factoren sein müsse. Das Wesen der modernen Chemie ist Scholastik und das Wesen dieser besteht der Hauptsache nach wiederum nur darin, dass die Wirkung als die Ursache und umgekehrt gefasst wird, es ist, in einem philosophischen Terminus ausgedrückt, ein *Hysteron proteron*. Die Scholastik hat Feuerbach zwar etwas derb, aber doch höchst treffend als die betrunkene Philosophie bezeichnet und das übersetzen wir für die moderne Chemie dahin, dass sie der Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit nicht bewusst ist, dass sie sich hierüber täuscht, sich vielleicht schönen, aber trügerischen Illusionen hingiebt.

L. Meyer will, wie mich dünkt, mit seiner Eintheilung dasselbe bezwecken, was Ladenburg mit dem Abfall Frankland's und der Bekehrung Kolbe's: er will das vermitteln, was nicht zu vermitteln ist, er will die Continuität der Denkweise wahren. Meine Untersuchungen gehen nur darauf hinaus, den wahren Sachverhalt aufzudecken, damit dieses ebenso langweilige als anspruchsvolle Spiel sich nicht in infinitum wiederhole.

Leider ist er aber nicht glücklicher in der Durchführung seiner Absicht, als Ladenburg. Schon der erste Satz des betreffenden Capitels bietet Anlass zur Erhebung beträchtlicher Bedenken.

Wir lesen: „Die Gesetze, in welchen unsere gegenwärtigen Kenntnisse von den Wirkungen der Affinität Ausdruck finden, sind aus Speculationen der angegebenen Art hervorgegangen. Diese Gesetze, welche uns jetzt durch ihre grosse Einfachheit überraschen, sind dadurch aufgefunden worden, dass man von den Radicalen wieder auf die Atome zurückging.“ (S. 215.)

Es ist also klar, dass L. Meyer glaubt, die Gesetze von den Wirkungen der chemischen Affinität seien in der Atomverkettung ausgesprochen und diese habe man durch Speculation gefunden. Es ist nun zwar nicht zu bezweifeln, dass die Gesetze, welche L. Meyer meint, aus puren Speculationen hervorgegangen sind: sie sind darnach; aber es ist ganz entschieden in Abrede zu stellen, dass man wirkliche Naturgesetze durch Speculation finden könne; und das ist es, was ich zunächst darthun will. Was sind Naturgesetze? Sie sind, wie schon früher bemerkt, der sprachlich-logische Ausdruck einer Reihe von wahrgenommenen Regelmässigkeiten. Solche Regelmässigkeiten werden aber nur durch Induction, nie aber durch Speculation erbracht. Die Speculation hat überhaupt nur dann Sinn und Berechtigung, wenn es gelingt, eine Reihe von durch Induction erbrachter Gesetze in eine solche Beziehung zu bringen, dass daraus ein ursächlicher Zusammenhang sich ergibt. Um dies zu erläutern, wähle ich ein von Stuart Mill gegebenes Beispiel, dessen Standpunkt in diesen Fragen für uns maassgebend ist. Er sagt: „In dem Folgenden haben wir drei Gleichförmigkeiten oder Naturgesetze: das Gesetz, dass die Luft Schwere besitzt, das Gesetz, dass der Druck auf Flüssigkeiten gleichmässig nach allen Richtungen hin fortgepflanzt wird, und das Gesetz, dass der in einer Richtung wirkende Druck, wenn er nicht durch einen in entgegengesetzter Richtung wirkenden Druck aufgehoben wird, eine Bewegung hervorbringt, welche nicht eher aufhört, als bis das Gleichgewicht wieder hergestellt

ist. Von diesen drei Gleichförmigkeiten ausgehend, können wir eine andere Gleichförmigkeit voraussagen, nämlich das Steigen des Quecksilbers in der Toricelli'schen Röhre.“

Es unterliegt nun nicht dem geringsten Zweifel, dass diese drei Gesetze allein durch Induction erbracht worden sind; denn in unserm Denken an und für sich liegt nicht die geringste Nöthigung zu finden, dass die Luft Schwere besitze, der Druck einer Flüssigkeit sich nach allen Seiten gleichmässig fortpflanze und dass ein in einer Richtung wirkender Druck eine Bewegung hervorrufe, — bevor es durch die Erfahrung hierzu bestimmt wird. Auch das daraus erschlossene vierte Gesetz war schon lange in der Erfahrung vorhanden, ehe es als eine Wirkung der drei Gesetze erkannt wurde und jedenfalls war langes, reifliches und oft vergebliches Nachdenken dazu nothwendig, es daraus abzuleiten. Hintennach macht sich das allerdings sehr leicht: denn da der Forscher aus leicht begreiflichen Gründen uns nicht mit den unzähligen, fehlgeschlagenen Bemühungen bekannt macht, welche der endlich geglückten Deutung vorausgingen, da ferner jede Deutung in den vorausgeschickten Begriffsbestimmungen begründet ist, so sieht jede a posteriori gefundene Wahrheit so aus, als ob sie a priori, d. h. nach den „Gesetzen des reinen Denkens“ wäre gefunden worden und die müssigen Speculanten a priori, die noch nie eine Wahrheit entdeckt haben, haben dann scheinbar Recht; indem sie nur in das Auge fassen, dass die Verknüpfung der Begriffe das als logisch erweist, was die Vorgänge anschaulich darthun, übersehen sie, dass in den Begriffen gleichwohl nichts enthalten ist, was nicht durch die Anschauung belegt werden könnte.

Wenn nun L. Meyer sagt, dass die Gesetze der Affinität oder Atomverkettung durch Speculation erbracht worden seien, so behauptet er nur, dass er seine Gesetze auf einem Wege entdeckt habe, der noch nie von einem Naturforscher mit Erfolg betreten worden ist, um Gesetze zu entdecken. Gesetze wurden nie durch Speculation gefunden und wenn sie gefunden wurden, so hat sich später immer herausgestellt, dass es keine Gesetze, sondern nur Hirnspinnste waren.

Induction, nie durch Speculation gefunden. 287

Auch L. Meyer scheint gefühlt zu haben, dass man Gesetze nicht durch Speculation finden könne, und diesem Gefühle giebt er mit der entgegengesetzten Behauptung Ausdruck, indem er behauptet, dass er sie auf dem Wege der Empirie entdeckt habe; so sagt er: „Nachdem, wenn auch nur empirisch, das allgemeine Gesetz für die Vereinigung der Atome aufgefunden, das Gesetz der kettenförmigen Aneinanderreihung, ist es die Aufgabe der Wissenschaft“ u. s. w. (S. 220.)

Man sieht, L. Meyer ist ein höchst liberaler Gelehrter, er hat nicht die Absicht, seine Leser zu zwingen, in seinen Ideengang einzutreten, er legt ihnen vielmehr zwei entgegengesetzte Behauptungen vor und überlässt es ihrer Wahl, sich eine davon auszusuchen. Doch scheint er der empirischen Methode nur mit Vorbehalt den Vorzug zu geben, wie wieder eine andere Stelle beweist; ich will auch diese dem Leser nicht vorenthalten; sie ist nämlich sehr hübsch, behauptet das in einem einzigen Satze, was früher durch neun Seiten getrennt war, ferner enthält sie noch eine weitere Ungeheuerlichkeit: „Die kritische Negation des Dualismus*) und anderer der Theorie der Atomverkettung widerstreitender Ansichten folgt unmittelbar aus der theoretischen Betrachtung der möglichen Combinationen der Atome; sie bedarf daher keiner weiteren experimentellen Stütze**) und hat nur insoweit eine empirische Grundlage, als eine solche der Hypothese der Atomverkettung selbst zukommt, welche allerdings aus tausendfachen Beobachtungen abstrahirt“***). (S. 254.)

Ein und derselbe Schriftsteller stellt also über ein und denselben Gegenstand drei verschiedene Ansichten auf: 1) das

*) Wie eine Theorie kritisch negirt wird durch Aufstellung einer anderen Theorie, — das müsste denn doch erst gezeigt werden. Ich gestehe, dass ich nicht einzusehen vermag, worin eigentlich diese kritische Negation liegt.

**) Sie bedarf keiner experimentellen Stütze und doch ist das Gesetz der kettenförmigen Vereinigung empirisch entdeckt? das begreife, wer kann!

***) Statt der tausendfachen Beobachtungen, aus welchen die „auf empirischer Grundlage entdeckte Hypothese“ abstrahirt worden ist, bitte

Gesetz der Atomverkettung ist durch Speculation gefunden; 2) das Gesetz der Atomverkettung ist nur auf dem Wege der Empirie entdeckt worden; 3) das Gesetz der Atomverkettung ist eine Hypothese, welche aus tausendfachen Beobachtungen abstrahirt worden ist. Der Leser begreift, dass mit einem Gesetz, über welches sich so sehr Verschiedenes behaupten lässt, es eine ganz eigenthümliche Bewandniss haben müsse.

Von den aufgestellten Behauptungen erlaube ich mir der ersten beizustimmen und es wird nicht allzu schwer fallen zu beweisen, dass diese Gesetze nur erspeculirte, d. h. Hirngespinnste sind.

Sehen wir uns nun diese „Gesetze“ näher an:

„Durch das Zurückgehen auf die Atome — lesen wir bei L. Meyer — wurde als das wichtige, wesentliche und bleibende Ergebniss aller früheren theoretischen Bestrebungen die Erkenntniss der eigenthümlichen Wirkung gewonnen, durch welche die chemische Affinität der Atome den innern Zusammenhang der Verbindungen erzeugt. Die einzelnen Atome, durch deren Zusammenlagerung eine chemische Verbindung entsteht, werden nicht, wie man früher anzunehmen pflegte, dadurch in dieser Verbindung erhalten, dass jedes von ihnen der Anziehung aller übrigen oder doch einer grösseren Anzahl derselben unterworfen wäre, und durch diese vielen Anziehungen an seiner Stelle gehalten würde; sondern diese Anziehung wirkt nur von Atom zu Atom; jedes haftet nur am nächst vorhergehenden und an ihm hängt wieder das folgende, wie in der Kette Glied an Glied sich reihet. Kein Glied der Kette kann entfernt werden, ohne dass die ganze Kette zerreisst.“ (S. 215.)

Dieser Hauptgrundsatz der Atomverkettung ist falsch. Denn die Atome sind, wie allgemein bekannt ist und wie auch

ich nur um die Angabe von drei oder vier solcher Beobachtungen. Wie man empirisch eine Hypothese auffindet, d. h. aus Thatsachen abstrahirt, wäre mir auch erwünscht zu erfahren. Thatsachen können zur Aufstellung einer Hypothese berechtigen, das ist aber etwas ganz anderes. Meyer verwechselt fortwährend die Ausdrücke: Gesetz, Thatsache und Hypothese.

wiederholt in dieser Schrift betont wurde, keine realen, sicht- oder greifbaren Massen, sondern sie sind dem Bedürfniss entsprungen, einen Ausgangspunkt für das Denken zu gewinnen, um dann eine Reihe von Thatsachen unter einem Gesichtspunkte auffassen und daraus ableiten zu können. Ob ein diesen Vorstellungen gleiches Reales existire, das kann auf dem Wege des Denkens nie entschieden werden*), sondern nur auf dem der Sinneswahrnehmung. Von einem Gesetze der Atomverkettung kann also selbstverständlich nur dann gesprochen werden, wenn Atome wirklich existiren; denn das, was möglicherweise gar nicht existirt, kann auch keinem Gesetze folgen, weil ein Gesetz nur der sprachliche Ausdruck für eine Reihe von Gleichförmigkeiten ist, durch deren Aeusserung die Natur eines wirklichen Dinges bestimmt wird. So lange aber kein Mensch Atome gesehen, so lange keiner ihre Verkettung beobachtet, so lange hat auch kein Mensch das Recht, von Thätigkeitsäusserungen der Atome zu sprechen, die nur durch den Sinn wahrgenommen werden können. Wir können zwar den Atomen so viel Kräfte und Eigenschaften beilegen, als wir wollen, aber der Grund hierzu muss immer in einer Sinneswahrnehmung liegen. Wir denken uns wohl die Atome mit einem Gewicht begabt, aber Jeder weiss, dass dieses Gewicht nur eine Relation ausdrückt und nicht eine von der Existenz der Atome abhängige Eigenschaft bezeichnet; denn sonst wäre dieses Gewicht nicht eine unbenannte, sondern eine benannte Zahl. In dem, was wir von den Atomen aussagen, bestimmen wir die Atome: sie sind die Geschöpfe unseres Denkens. In dem aber, was die Atome als sinnliche Wesen sein würden, müssten sie uns bestimmen. Denn wirkliches sinnliches Sein ist nur solches, welches nicht abhängt von der Denkbestimmung dieses oder jenes Menschen, sondern welches jedem Menschen

*) Die Kritik des Schlusses von einem Gedankendinge auf ein diesem congruentes Reales gehört in die Kritik des ontologischen Beweises. Vergl. hierüber meine Schrift „L. Feuerbach's Philosophie“ S. 223 — 240, wo ich die Bedeutung des ontologischen Arguments ausführlich dargelegt habe.

die Anerkennung seiner Existenz als eine sinnliche, durch sich selbst sprechende Wahrheit aufnöthigt.

Es kann also nie Aufgabe der Wissenschaft sein zu entscheiden, ob einem Begriffe das Prädicat der Existenz zukomme; sie hat vielmehr nur zu untersuchen, ob die Merkmale, welche in einem Begriff verbunden sind, sich so in demselben vorfinden, als die Thatsachen es erheischen, und ob andere Thatsachen oder Erscheinungen, welche daraus abgeleitet werden, auch daraus abgeleitet werden können. Es ist somit klar, dass die Gesetze einer Atomverkettung nicht auf wissenschaftlichem Wege, sondern nur auf sinnlichem bestimmt werden können. Wenn zwei sich darüber streiten, in welcher Reihenfolge die Häuser einer Strasse stehen, so werden sie mit logischen Deductionen absolut nichts ausrichten, denn hier entscheidet nur Autopsie, und es ist an sich gleichgültig, ob diese eine unmittelbare oder mittelbare ist, ob der Entscheid an Ort und Stelle vorgenommen oder an der Hand von Plänen geführt wird, die ein getreues Bild der Oertlichkeit darstellen. Es ist ferner klar, dass eine solche Frage von Jedem entschieden werden kann, der Augen hat zu sehen, und dass hierzu eine wissenschaftliche Bildung in keiner Weise erforderlich ist.

Wäre es nun möglich, die Chemie so zu betreiben, dass ihre ganze Aufgabe in der Ermittlung örtlicher Verhältnisse bestünde, so ist wiederum klar, dass sie damit auch ihres wissenschaftlichen Charakters völlig verlustig ginge, weil sie nicht mehr ein Object des Denkens, sondern der Sinne sein würde; es gäbe dann keine Chemiker mehr, weil Jeder Chemiker wäre, weil jeder Maurer oder Schuster Augen besitzt, die das allein entscheiden können und können müssen, was den Gegenstand der Chemie angeblich bildet.

Dies ist die Kritik, welche sich allein gegen die allgemeine Seite dieser Auffassung richtet; was die sachliche Seite anlangt, so ist dieselbe längst von Kolbe und zwar in der musterhaftesten, klarsten und überzeugendsten Weise widerlegt worden. Und da nach meiner Meinung es unschicklich ist, etwas, was nicht besser gesagt werden kann, doch noch einmal

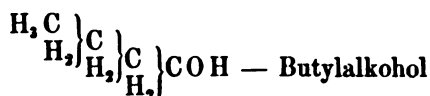
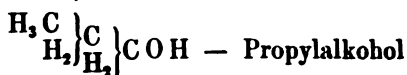
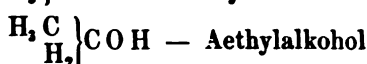
mit eigenen Worten sagen zu wollen, wir damit die einem originellen Denker gebührende Hochachtung verletzen, ich aber doch nicht umhin kann, auch auf das Sachliche einzugehen, so werde ich mich darauf beschränken, Kolbe's Widerlegung möglichst vollständig zu reproduciren:

„Nach meiner Meinung — sagt Kolbe*) — gleicht die Constitution einer chemischen Verbindung derjenigen eines gut organisirten, constitutionellen Staates mit einem Oberhaupte und mehreren ihm näher oder entfernter stehenden untergeordneten Gliedern, welche so organisirt sind, dass darin an Stelle des einzelnen Individuums eine aus verschiedenen Individuen bestehende Gruppe von gleichem Range fungiren kann. Als Beispiel mögen die Homologen des Methylalkohols dienen.

„Von den zwei Kohlenstoffatomen des Aethylalkohols steht das eine im Range über dem andern und fungirt, um in dem Vergleiche fortzufahren, als Oberhaupt der Verbindung. Es ist dies dasselbe Kohlenstoffatom, welchem im Methylalkohol die vier Glieder H, H, H und OH unterstellt sind. Wenn überhaupt darüber ein Zweifel sein kann, dass im Aethylalkohol das zweite Kohlenstoffatom für die ganze Verbindung eine ganz andere und zwar untergeordnetere Bedeutung hat, als jenes dominirende Kohlenstoffatom, so braucht man nur zu bedenken, dass wenn das zweite Kohlenstoffatom in Gemeinschaft mit 3 Atomen Wasserstoff an Stelle von 1 Atom Wasserstoff in jenen Methylalkohol substituierend eingetreten ist, der chemische Charakter dieses letzteren dadurch wenig alterirt wird, dass mithin jenes zweite Kohlenstoffatom für das Bestehen einer Verbindung von den Eigenschaften des Alkohols nicht nothwendig, das erstere dominirende Kohlenstoffatom dagegen unentbehrlich ist. Selbstverständlich spielt im Propylalkohol das dritte Kohlenstoffatom, welches mit drei Atomen Wasserstoff als Methyl in das Methyl des Aethylradicals für 1 Atom Wasserstoff sich einfügt, eine noch untergeordnetere Rolle.“

*) „Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome“ von H. Kolbe. Journ. f. pract. Chemie [2] Bd. 3, S. 127 —; das chemische Laboratorium der Universität Leipzig, S. 467—474.

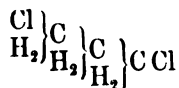
Kolbe bezeichnet dieses Verhältniss als Einschachtelung von Methyl an die Stelle von Wasserstoff:



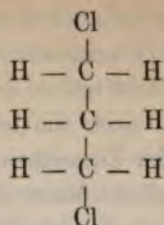
Wem das Methyl des Aethylalkohols als wirklich existirendes Substitut von 1 Atom Wasserstoff gelte, der müsse, meint Kolbe, mit ihm weiter daraus folgern, dass nicht der Kohlenstoff dieses Methyls direct an dem andern Kohlenstoffatom hänge, sondern dass die Methylgruppe als einheitliches Ganzes (natürlich in Folge ihrer Zusammensetzung einwerthig) mit dem Hauptkohlenstoffatom des Alkohols ebenso verbunden zu denken sei, wie das einfache Wasserstoffatom, dessen Stelle es vertrete.

Diejenigen Chemiker, welche bis auf die Bindung der einzelnen Atome eingehende Structurformeln schrieben, statuirten, wie in ihren Structurformeln ausgesprochen liege, keine Rangunterschiede der gleichnamigen Bestandtheile einer Verbindung; deshalb müssten ihnen manche einfache Zusammensetzungsverhältnisse unverständlich bleiben. Kolbe erläutert dies durch folgendes Beispiel:

Es würde, wenn man darauf ausgehe, nicht schwer sein, ein Propylchlorid darzustellen, in dessen untergeordnetem Methylatom noch 1 Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten sei, also von der empirischen Zusammensetzung: $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$. Die rationelle Zusammensetzung werde durch die Formel ausgedrückt:



Die Structurchemiker müssten diese Zusammensetzung durch folgendes Schema veranschaulichen:



In diesem Schema unterscheide sich das untere der drei Kohlenstoffatome durch nichts von dem oberen, und man könnte daher glauben, dass die mit diesen beiden Kohlenstoffatomen in unmittelbarer Verbindung gedachten Chloratome gleiche Bedeutung, gleiche Function besäßen, dass mithin das eine Chlor eben so leicht wie das andere etwa durch Hydroxyl sich müsse ersetzen lassen.

Wenn nun jenes gechlorte Propylchlorid auch noch nicht dargestellt sei, so könne man doch mit Gewissheit behaupten, dass dasselbe beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge (analog dem gechlorten Propionsäurechlorid) nur ein Atom Chlor mit Hydroxyl vertauschen werde, und dass das andere unangegriffen bleibe, dass mithin ein gechlorter Propylalkohol resultire.

Die Structurformel reiche also in diesem wie in anderen Fällen nicht aus, um dem Leser die Zusammensetzungsweise und Natur der Verbindung deutlich zu machen, wie denn überhaupt die Structurformel, welche nichts aussage von dem dominirenden Haupte in der chemischen Verbindung, einem Satze gleiche, dem das Subject fehle.

Kolbe erachtet es immer für ein bedenkliches und verdächtiges Zeichen für eine Lehre, wenn dieselbe schwierige Fragen so leicht beantworte, dass ganz junge, unerfahrene Chemiker darüber mitreden und aburtheilen können. Das eben sei es gewesen, was seiner Zeit der Typentheorie unter den ganz jungen Chemikern enthusiastische Freunde erworben, denn es habe nur weniger Sachkenntniss bedurft, um die Verbindungen zu formuliren und gehörig zu klassifiziren und das sei es auch jetzt wieder, was der einseitigen Lehre von der Bindung der Atome so schnell Eingang verschafft habe,

Hierauf bespricht Kolbe noch die Abhandlung eines jungen Chemikers; derselbe begann seine wissenschaftlichen Leistungen mit „Studien über die Constitution des Diamylens“ und „proponirte für dasselbe wie auch für ein von ihm dargestelltes Oxydationsproduct von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, trotzdem dass über die chemische Natur dieses Körpers so gut wie nichts bekannt ist, elegante Structurformeln, welche den Leser mit Erstaunen erfüllen müssten über den tiefen Einblick, den die Bindungslehre in den chemischen Organismus zu thun ermöglicht, wenn derselbe nicht sogleich begriffe, dass das Alles nichts als glänzende Seifenblasen sind.“

Ich kann nicht umhin, hier wiederum darauf aufmerksam zu machen, dass Kolbe's Deutung der Constitution eine durchaus andere ist; er sagt nicht: jenes Atom sitzt da, dieses dort, sondern er sagt nur: dieses Atom hat diese, jenes Atom jene Function; er ermittelt die Beziehungen, welche zwischen den Atomen der einen und den der anderen Verbindung obwalten. Ob ein Wasserstoffatom mittelst Oxydation oder Substitution entfernt worden ist, während ein anderes durch dieselben Operationen intact blieb, das erschliesst die Vergleichung der Resultate, welche Reaction, Analyse und Synthese liefern. Ob aber ein Wasserstoffatom oben oder unten oder in der Mitte sitzt, das erschliesst die Reflexion aus diesen Methoden nicht, und kann es nicht erschliessen, denn das wäre allein Sache der unmittelbaren Wahrnehmung. Wir haben einen guten Sinn darin gefunden, als Erlenmeyer von einer relativen Constitution sprach, aber verwirklicht finden wir diesen nur bei Kolbe.

L. Meyer unterscheidet lineare, ringförmige und netzförmige Bindung der Atome: „Durch eine so vielfache Vereinigung mehrwerthiger Atome unter sich kann der Bau einer Molekel sehr verwickelt werden. Nur im einfachsten Falle ist die Kette der Atome linear; wird aber in ein drei- oder mehrfaches Glied derselben ein anderes mehrfaches Glied (ich habe mich lange darüber besonnen, was L. Meyer wohl unter einem drei- u. s. w. fachen Gliede versteht, endlich ist mir klar ge-

worden, dass darunter nur ein drei- u. s. w. werthiges verstanden sein kann; der Kohlenstoff ist also ein vierfaches, der Stickstoff ein fünffaches Atom; ich habe das noch nirgends gefunden und L. Meyer wird mir hoffentlich dankbar sein, wenn ich seine Priorität wahre. R.) gehängt, so vermag sich an dieses eine neue Kette zu reihen. Verbindet sich ein schon mit zwei anderen verbundenes, also innerhalb der Kette liegendes drei- oder vierwerthiges Atom mit noch einem dritten mehrwerthigen Atome, so können sich an dieses wieder andere reihen. So entsteht eine aus mehreren linearen zusammengesetzte verästelte Kette von Atomen. Die Aeste können sich in derselben Weise weiter verzweigen, auch die Zweige sich unter einander durch Zwischenglieder zu ringförmigen oder netzartigen Gebilden vereinigen, so dass äusserst verwickelte Verhältnisse entstehen, die schwierig zu enträthseln sind.“ (S. 221.)

Eine sehr sonderbare Schilderung! L. Meyer beschreibt Dinge, die er nur mit blossem Auge gesehen haben kann, und doch fällt es ihm schwer, diese Gebilde zu enträthseln. Er möge doch hier die Hilfe eines Webers, der kunstvolle Dessins webt oder auch einer Dame, die geübt in Filetarbeiten ist, in Anspruch nehmen: die sehen auf den ersten Blick, wie die Fäden durcheinander laufen. Das soll schwer sein? Nichts ist leichter als dieses — wenn's nämlich so leicht ist!

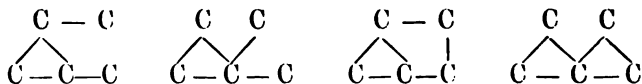
„Die organischen Verbindungen der höchsten Ordnung, die Stoffe, welche die wesentlichsten Träger des Lebens der Pflanzen und Thiere sind, haben aller Wahrscheinlichkeit nach einen mit einer vielgliedrigen, vielfach verzweigten Kette vergleichbaren Bau, während bei den einfacheren Verbindungen die Ordnung der Atome meistens in einer linearen oder wenig verästelten Kette ihren bildlichen Ausdruck findet.“ (S. 122.)

Die Structur der Eiweisskörper hat L. Meyer offenbar noch nicht gesehen; aber das macht nichts, und das, was er sagt, ist deshalb eben so zutreffend, als wenn er es gesehen hätte. Hier trifft er nämlich in seinen Ansichten mit denen Kekulé's zu-

sammen, der unmittelbar aus der „Hypothese vom chemischen Werthe *)“ die Structur der Eiweisskörper also ableitet **):

„Die Hypothese vom chemischem Werthe führt weiter noch zu der Annahme, dass auch eine beträchtlich grosse Anzahl von Einzelmolekulan sich durch mehrwerthige Atome zu netz- und, wenn man so sagen will, schwammartigen Massen vereinigen könne, um so jene der Diffusion widerstrebenden Molekularmassen zu erzeugen, die man, nach Graham's Vorschlag, als colloidal bezeichnet **).“

Der Widersinn — es giebt leider kein milderes Wort — liegt auch hier wiederum darin, dass die Vorstellungen, welche die Chemiker von der Constitution dieser Verbindungen durch Zeichnungen ausdrücken, für die wirkliche Anordnung der Atome — *le véritable arrangement* nach Gerhardt — gehalten werden, sie identificiren also Bild und Gegenstand. Zur Verständlichung muss ich das Schema einer solchen Bindung hierher setzen; ich wähle der Einfachheit wegen einen Kern mit nur fünf Kohlenstoffatomen ***):



u. s. w.

*) „Mit musterhafter Klarheit versuchte Kekulé in seinem Lehrbuche der organischen Chemie, die Grenze zwischen Hypothese und Thatsache den Chemikern ins Bewusstsein zurückzurufen“, — so sagt Albert Lange in seiner „Geschichte des Materialismus“ Bd. II, S. 190. Hier haben wir ein weiteres Pröbchen von dieser musterhaften Klarheit: die Thatsache, dass die Elemente eine verschiedene Sättigungscapacität haben, ist für Kekulé eine Hypothese! Natürlich sind dann die daraus abgeleiteten Secundärphantasmen von einer ein-, zwei- und dreifachen Bindung Thatsachen. Vergl. S. 178 d. Sch.

**) In seiner Rectorats-Rede „Die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“ 1878, S. 22. Vergl. auch Kolbe's Kritik derselben. Separatabdruck bei Barth 1878, S. 16.

***) Diese Formeln sind Wislicenus' Lehrbuch entlehnt. Ich habe absichtlich ganz einfache Schemata gewählt; selbstverständlich soll dadurch nicht die „Structur“ der Eiweisskörper angedeutet werden, die ja einen viel höheren Kohlenstoffgehalt besitzen.

Das sind also Netze! Man sieht, dass die Knoten dieses Netzes von Atomen, die Fäden durch die Valenzstriche gebildet werden. Wie nun der Fischer in seinem Netze Fische fängt, so fängt sich nach der Vorstellung der modernen Chemiker in der molekularen Structur vermöge der Enge der Maschen, das Wasser, und damit will man erklären, warum die Colloide im Wasser aufquellen. Fasst man aber in das Auge, dass Graham unter Colloiden solche Substanzen verstanden wissen wollte, welche im gelösten Zustande durch eine thierische Membran oder durch Pergamentpapier nicht diffundiren, so muss man sich weiter vorstellen, dass das eine Netz, die Colloidsubstanz, nicht durch das andere Netz, die Membran, dringen kann. Zu solch beisspiellos rohen Vorstellungen, wo ein sinnliches Bild auf das andere gehäuft wird, nöthigt dieses Gesetz der Atomverkettung! Und was noch das Schönste ist: diese Collection gedankenloser Bilder giebt man für eine Wissenschaft aus, deren Exactheit über allen Zweifel erhaben ist. Geht dann ein Chemiker wie Kolbe her und deckt diesen Widersinn auf, so sprechen die Herren von ihren „gesellschaftlichen Gewohnheiten“ und von ihrem „wissenschaftlichen Standpunkte“, der sie überhebe, auf dergleichen Angriffe zu antworten. Es wäre eine unverzeihliche Schwäche, wenn man solchem Gebahren gegenüber noch besondere Rücksichten beobachten wollte.

„Die Ermittlung der Art und Weise, wie in einer bestimmten Verbindung die Atome mit einander zu einer Molekel verbunden sind, setzt zunächst voraus die Kenntniss 1) des Molekulargewichtes, 2) der Zahl und Art der in die Zusammensetzung der Molekel eingehenden Atome und 3) des chemischen Werthes oder des Sättigungsvermögens dieser Atome.“ „Ist für eine Verbindung das Molekulargewicht und die Zahl und Art der die Molekel zusammensetzenden Atome gegeben, so ist die erste zu lösende Aufgabe die Ermittlung aller möglichen Combinationsformen, welche diese Atome ihrer Natur und Zahl nach bilden können. Diese erste Aufgabe ist eine rein mathematische, durch die Methoden der Combinations-, Permutations- und Variationsrechnung zu lösende.

Führt die Beantwortung dieser Frage auf mehrere mögliche Combinationsformen, so erscheint die Existenz von mehreren aus denselben Bestandtheilen, aber in verschiedener Ordnung zusammengesetzten möglich.“ (S. 228.)

Auf diese Weise begründet L. Meyer die Lehre von der Isomerie! Wir erfahren zu unserm grössten Erstaunen, dass wir die Kenntniss oder wenigstens die Deutung isomerer Verbindung dem geträumten Gesetze der Atomverkettung verdanken, aus welchem jene durch Combinations- und Permutationsrechnungen abgeleitet worden seien. Aus dieser Darlegung geht zur Genüge hervor, dass nach L. Meyer und Anderen — denn diese Bestrebung ist bei allen modernen Chemikern vorhanden und es ist oft erheiternd zu beobachten, wie sie alte, wohlbekannte Ausdrücke in algebraische Formeln wickeln, um sich den Anschein zu geben, als ob ihnen an der Aufstellung derselben ein Antheil zukäme — die Chemie eine Dependenz der Rechenkunst sei. Seit Kant die Meinung verbreitet hat, dass eine Wissenschaft nur in so weit Wissenschaft sei, als Mathematik darin anzutreffen wäre, suchen die Scholastiker aller Wissenschaften nach mathematischen Ausdrücken. Dass aber das ganze Verfahren wesentlich auf absichtliche oder unabsichtliche Täuschung hinausläuft, das sehen heute die Wenigsten ein. Denn was kann der geübteste Rechenkünstler ausrichten, wenn er unfähig ist, eine Prämisse oder Conclusion auf ihre Wahrheit d. i. auf ihre Uebereinstimmung mit der Wirklichkeit zu prüfen? Was hilft die feinste mathematische Deduction, wenn alle die Voraussetzungen, auf welche sie sich stützt, falsch sind, d. h. mit der Wirklichkeit sich nicht decken, darin nicht angetroffen werden? das ist doch bloss Sand in die Augen für Leute, die ohnedies nicht selbstständig zu sehen vermögen. Was soll die Permutationsrechnung in der Chemie, wenn das Gesetz der Atomverkettung, auf welches sie allein angewandt werden kann, gar nicht existirt*)?

*) Ich halte es für ein wesentliches Verdienst Schopenhauer's, dass er der Ueberschätzung der Mathematik stets entgegengetreten ist. Am schärfsten hat er sich gegen dieselbe ausgesprochen in seiner Ab-

Hier haben wir diese ächt scholastische Behandlung der Wissenschaft, welche am verderblichsten durch die deutsche sogenannte idealistische Philosophie gewirkt hat. Ich darf es mir nicht entgehen lassen zu zeigen, dass der Entwicklungsgang der Chemie von L. Meyer hier genau so dargestellt wird, wie dies L. Feuerbach für die Entwicklung der apriorischen Philosophie nachgewiesen hat und was er in Kürze also schildert.

„Die Geschichte, die Anthropologie lehrt uns nur zu deutlich, dass die Idee, wie sprachlich so auch wirklich von *ἰδεῖν*, vom Sehen ursprünglich abstammt, dass die erste Erleuchtung des Menschen nur von oben, vom Himmel kommt, aber nicht vom theologischen, sondern vom natürlichen, sinnlichen Himmel, dass das Sinnen-, namentlich aber Augenlicht der Ursprung der menschlichen Aufklärung, der Ursprung der klaren und deutlichen Vorstellungen ist, dass folglich nicht nur auf unseren Universitäten, sondern auch im Leben der Menschheit die philosophische Facultät, die Facultät der Logik und Metaphysik die letzte ist. Aber freilich auf dem Standpunkte der Mathematik und Philosophie (und Chemie setzen wir hinzu) steht bereits der Mensch dem Ursprunge der menschlichen Begriffe und Vorstellungen so unendlich fern, dass er ihn nur dadurch sich erklären kann, dass er auch schon dem ursprüng-

handlung „Ueber die vierfache Wurzel des Satzes vom zureichenden Grunde“, sämtliche Werke, Bd. I, S. 77, wo er sich also vernehmen lässt: „Alles Verstehen ist ein unmittelbares und daher intuitives Auffassen des Kausalzusammenhanges, obwohl es sogleich in abstracte Begriffe abgesetzt werden muss, um fixirt zu werden. Daher ist Rechnen nicht Verstehen und liefert an sich kein Verständniss der Sachen. Das Rechnen hat es mit lauter abstracten Grössenbegriffen zu thun, deren Verhältniss zu einander es feststellt. Dadurch erlangt man nie das mindeste Verständniss eines physischen Vorganges. Denn zu einem solchen ist eine anschauliche Auffassung der räumlichen Verhältnisse erforderlich, mittelst welcher die Ursachen wirken. Rechnungen haben bloss Werth für die Praxis, nicht für die Theorie. Sogar kann man sagen, wo das Rechnen anfängt, hört das Verstehen auf. Denn der mit Zahlen beschäftigte Kopf ist, während er rechnet, dem kausalen Zusammenhange des physischen Hergangs gänzlich entfremdet: er steckt in lauter abstracten Zahlbegriffen. Das Resultat aber besagt nie mehr, als Wieviel; nie Was.“

lichen Menschen seine mathematischen und philosophischen Abstractionen unterschiebt, als die Prinzipien oder Bedingungen seiner ersten Wahrnehmungen voraussetzt“ *). „Was daher für eine frühere Zeit eine Erfahrungssache ist, das ist für eine spätere eine Vernunftsache.“

Was hier Feuerbach von der geschichtlichen und logischen Auffassung der apriorischen Philosophie sagt, das gilt ganz und gar von der scholastischen Chemie. Nur ist — hier zum Glück — die Chemie eine so junge Wissenschaft, dass wir noch recht gut nachzuweisen vermögen, auf welchem Wege wir die Kenntniss der isomeren Substanzen erworben haben. Im Jahre 1822 hatte Wöhler die Cyansäure entdeckt, 1823 untersuchte Liebig die Knallsäure und fand für ihre Zusammensetzung Zahlen, welche genau mit der von Wöhler für die Cyansäure gefundenen übereinstimmten. Anfangs glaubte man an einen Irrthum; denn der Satz der älteren Chemie, der bis dahin für wahr gegolten hatte, der, dass nur Körper von ungleicher Zusammensetzung ungleiche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen könnten, war damit in Frage gestellt. Und sicher gab es schwerlich einen Satz in unserer Wissenschaft, der eine grössere apriorische Gewissheit besessen hätte als dieser; denn sein Kehrsatz lautete, dass nur Körper von gleicher chemischer Zusammensetzung gleiche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen müssen und dieser liess sich zurückführen auf das Axiom, dass Gleiches zum Gleichen addirt, Gleiches giebt. Beide Sätze waren also „a priori“ gewiss und trotz dieser apriorischen Gewissheit wurden sie damals in der Chemie als falsch, d. i. bestimmten That-sachen gegenüber als unhaltbar nachgewiesen. Denn der Gegensatz hatte — nebenbei bemerkt — schon vorher, 1820, durch die Entdeckung des Isomorphismus und Dimorphismus von Seite Mitscherlich's Widerlegung gefunden.

Doch alle Zweifel an der Richtigkeit der von Liebig gefundenen Zahlen scheiterten an den That-sachen, denn weitere

*) Sämmtliche Werke, Bd. V, S. 241.

chungen ergaben immer dieselben Zahlenresultate. Jahre später, 1825, entdeckte Faraday im Oelgas einen Wasserstoff, der in seiner Zusammensetzung mit dem übereinstimmte. 1828 entdeckte Clark, dass es Phosphorsäuren von gleicher Zusammensetzung, aber den Eigenschaften gebe. 1830 zeigte Berzelius, dass von der Weinsäure auftretende Säure, welche er als Säure bezeichnete, mit jener gleiche Zusammensetzung besitzt erst bezeichnet er solche Körper als isomer und er darunter solche Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht ungleiche Eigenschaften haben, während er ein Jahr später die Bezeichnung für solche Verbindungen gebrauchte, die gleiche Zusammensetzung, d. h. gleiche Relation der Atomzahlen, aber die Eigenschaften und ungleiches Atomgewicht besitzen*). Es ist in grossen Umrissen die Geschichte des Isomerismus dimerismus; man sieht schon daraus zur Genüge — das theile ich als Anmerkung mit —, dass ganz gewichtige „Wahrheiten gegen jene Thatsachen geltend gemacht werden konnten. Was thut nun L. Meyer? Er stellt die Geschichte so hin, als ob alle jene Thatsachen plausible Folgerungen aus dem Gesetz der Atomverkettung überseht gänzlich, dass bis zu den Structurchemikern noch an eine solche Verkettung dachte. In der blinden Unbesonnenheit, durch leere Speculation erbrachte „Gesetz“ die Denknöthwendigkeit — in Wirklichkeit „Denknöth!“ — setzen, entstellt er, freilich unwissentlich, den ganzen Verlaufsgang.

Nachdem Frankland und Kolbe die Gesetze der Valenz kennen hatten, thun die modernen Chemiker, als ob es nichts anderes in der Chemie gegeben hätte, als ob alle aus den Consequenzen apriorische Denknöthwendigkeiten

erdings fügt L. Meyer noch hinzu und verhilft so wenig-nigermassen der Erfahrung zu ihrem Recht: „Die Er-

fahrung hat nun, in Uebereinstimmung mit diesem Ergebniss der Theorie, in der That schon vor geraumer Zeit gelehrt, dass wirklich sehr häufig Verbindungen von ganz gleicher Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften vorkommen, die wir als einander „isomer“ bezeichnen.“

Aber auch aus dieser Darstellung geht klar hervor, dass für L. Meyer die Erfahrung ein nur nebensächlicher Factor, die Hauptsache ihm die Theorie oder die theoretische, d. i. denkbare Möglichkeit ist. Und wie sehr ihm diese verkehrte Auffassung das Concept verrückt hat, das werde ich weiterhin aufweisen.

„Der erste Theil der Lösung, die Ermittlung der für eine bestimmte Zusammensetzung möglichen Combinationsformen ist in vielen Fällen eine sehr einfache und leichte, in anderen dagegen eine recht verwickelte und umfangreiche Aufgabe“ (S. 229). Warum nicht gar? Das macht man doch Alles mit ein paar Rechnungen ab! Es ist klar, dass hier wiederum Theorie und Praxis verwechselt werden; nicht die möglichen, sondern die wirklichen Combinationsformen hat L. Meyer hier im Kopfe. Und zu entscheiden, wo das Denkbare auch das Wirkliche ist, das ist freilich nicht so gar leicht. „Die grössere oder geringere Schwierigkeit ihrer Lösung — fährt er fort — hängt wesentlich von dem chemischen Werthe und der Anzahl der zu einer Molekel vereinigten Atome ab.“ Das wäre schwierig? Das ist ja kinderleicht! Der chemische Werth ist für alle Zeiten festgesetzt, die Anzahl der Atome leitet man aus der Dampfdichte ab, und das Uebrige macht man auf dem geduldigsten, fügsamsten Material von der Welt, auf dem Papiere!

Wie nun die denkbaren, möglichen Combinationsformen als wirkliche erkannt werden, das schildert L. Meyer auf folgende Weise:

„Die erste Untersuchungsmethode, welche in Anwendung kommt, um zu ermitteln, welche von mehreren möglichen isomeren Verbindungen wir vor uns haben, ist wesentlich darauf gerichtet, die Kette der Atome in einzelne Stücke zu zerlegen

und aus diesen Stücken wieder zusammenzusetzen. Man macht dabei die nicht immer gerechtfertigte, aber so lange keine Gegengründe vorliegen, doch wahrscheinlichste Unterstellung, dass diejenigen Atome, welche als eine zusammenhängende Kette bei der Zersetzung einer Verbindung aus dieser austreten, auch in derselben schon mit einander in unmittelbarem Zusammenhange waren, und dass eine zusammenhängende Kette von Atomen, welche aus einer Verbindung in eine andere übertritt, bei diesem Uebertritte die Reihenfolge ihrer Atome in der Regel nicht ändere. Ferner nimmt man an, dass, wenn aus einer Verbindung ein Atom oder eine Kette von Atomen austritt, während gleichzeitig ein anderes mit derselben Anzahl freier Affinitäten begabtes Atom oder eine andere solche Atomkette eintritt, dann in der Regel der eintretende Theil die Stelle der austretenden einnehme und nicht etwa andere Theile der ursprünglichen Verbindung verdränge oder ersetze.

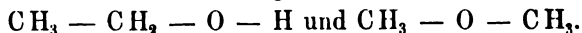
„Diese Voraussetzungen sind nicht immer zutreffend, in manchen Fällen nachweislich unzulässig; aber es giebt Hilfsmittel zur Prüfung ihrer Zulässigkeit. Diese werden durch die Untersuchung der Abhängigkeit gewonnen, in welcher die Eigenschaften der Verbindungen von ihrem inneren Gefüge stehen.“ (S. 252.)

Was nun diesen letzten Theil anbelangt, so ist der Sinn desselben so unklar zum Ausdruck gekommen, dass er nicht bestimmt, sondern nur errathen werden kann. Mir scheint es, dass er den des ersten geradezu aufhebt und etwa Folgendes besagen will: Wo wir mit unserem Gesetz der Atomverkettung nicht ausreichen, und das tritt immer dann ein, wenn ein wirklich neuer Fall vorliegt, da greifen wir, vorausgesetzt, dass wir den besten Willen haben, etwas zu ergründen, was freilich selten genug der Fall ist, zu den bewährten Methoden, welche die anerkannten Meister der Chemie gelehrt haben. So wäre deutlich und ehrlich gesprochen. Denn das von den Eigenschaften der Verbindungen und ihrer Abhängigkeit von dem inneren Gefüge Gesagte ist sonst — natürlich nur in seinem Munde — eine leere Phrase: wie kann L. Meyer aus den Eigenschaften auf das Gefüge schliessen, wenn er immer den entgegengesetzten

Weg macht und von dem Gefüge auf die Eigenschaften schliesst: das Gefüge aber nur aus dem Gesetze der Atomverkettung abgeleitet wird?

In dem ersten Theile aber haben wir wieder ein Muster dieser apriorischen Deductionen. L. Meyer überspringt den ganzen Entwicklungsgang, welcher zu unseren heutigen Begriffen von Constitution geführt hat, setzt die Atomverkettung als etwas a priori Gewisses und a posteriori Bewiesenes voraus und thut gerade so, als ob die Chemiker aller Zeiten diese Idee vertreten hätten. Nun ist aber keine Behauptung unbegründeter als die, dass den Chemikern von jeher eine solche Idee vorgeschwebt habe; Berzelius, Liebig, Bunsen, denen wir so viel in Bezug auf Constitution verdanken, haben sich niemals darauf berufen, ja hatten keine Ahnung davon. Kolbe, der sich hier nicht minder grosse Verdienste erworben hat, bekämpft diese Vorstellung bis auf den heutigen Tag als irrig. Mit welchem Rechte macht man nun das zum Wesen der ganzen Wissenschaft, was nur das Wesen einer Partei und auch bei dieser nur seit etwa 18 Jahren ausmacht? Ist das nicht eine offenbare Entstellung des geschichtlichen Herganges?

Um nun zu zeigen, wie das Hauptmittel der Untersuchung: die Zerlegung und Wiedierzusammensetzung der Atomkette angewendet wird, um zur Kenntniss der Constitution isomerer Verbindungen zu gelangen, wählt L. Meyer „als Beispiel zunächst die Stoffe, deren Molekel nach Dampfdichte und Analyse zu C_2H_6O gefunden wurde. Für eine solche Verbindung ergeben sich nur zwei verschiedene Möglichkeiten der Atomcombination:



In der That kennen wir zwei isomere Verbindungen der angegebenen Zusammensetzung, den Alkohol und den Methyläther. Die Wahl ist in diesem Falle nicht schwer. Nur in der ersteren der beiden möglichen Schablonen befindet sich ein H in einer anderen Stellung als die übrigen, und zwar in Verbindung mit Sauerstoff als Hydroxyl: $H - O -$ “ u. s. w. (S. 254.)

Die ganze Darstellung ist auch hier und in ihrem weiteren

Verlaufe völlig verfehlt; denn es wird wiederum das als Beginn der Untersuchung gesetzt, was nur ein Ergebniss der modernen Richtung in den zwei letzten Jahrzehnten ist. Wer nicht vertraut ist mit dem geschichtlichen Hergange, der erhält durch L. Meyer folgendes verkehrte Bild: Eines Tages wird den Chemikern berichtet, dass Verbindungen existiren müssten, welchen die Formel C_2H_6O zukomme. Sie setzen sich nun an ihren Schreibtisch, ermitteln nach den Gesetzen der Atomverkettung, wie viel Isomere von dieser Formel möglich sind und verkünden als Resultat ihrer Speculation, dass nur zwei vorhanden sein können. Nun geht es erst an die Entdeckung dieser Verbindungen und siehe da, was die „Theorie“ voraussehen liess, das wird vollständig bestätigt: der Aethylalkohol ist die eine, der Methyläther die andere dieser Verbindungen. Der einzig richtige Weg wäre aber gewesen, dass L. Meyer gezeigt, wie sich unsere Ansichten über die Natur der Alkohole und Aether nach und nach aus den Thatsachen entwickelten, er hätte zurückgehen müssen auf die betreffenden Entdeckungen und Theorien von Berzelius, Liebig, Dumas, Kolbe, Williamson u. s. w., er hätte schliesslich zeigen müssen, dass die Formel $CH_3 - CH_2 - O - H$ aus der Formel Kolbe's:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_2 \end{array} \left\{ COH \right.$$

hervorgegangen ist, dadurch dass man diese in eine Structurformel übersetzte und so corumpirte*). Denn mit welchem Rechte behauptet denn der Structurchemiker, dass in dem Aethylalkohol die beiden Kohlenstoffatome gleichwerthig sind? Ist es nicht eine Thatsache, dass in allen Verbindungen, welche wir als primäre Alkohole ansprechen, nur ein Kohlenstoffatom und zwar das mit den 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Hydroxyl das genus Alkohol bedingt, während die übrigen Kohlenstoffatome einem Alkoholradical angehören, welches aber eben so gut durch 1 Wasserstoffatom ersetzt sein

*) Dass Couper, der die ersten Structurformeln schrieb, in seiner Auffassung des Alkohols und der Essigsäure mit Kolbe übereinstimme, giebt Ladenburg selbst zu. In Wahrheit beruht aber diese Uebereinstimmung auf einer Corruption der Kolbe'schen Ideen. Vergl. oben S. 175 und 218—221.

kann? Ist damit nicht klar bewiesen, dass jenes eine Kohlenstoffatom das Haupt der Verbindung bildet, den Gattungscharakter bedingt, während die übrigen nur für den Charakter der Species maassgebend sind?

Auf diesem Wege hätte der Leser einen deutlichen Einblick in die Entwicklung der Ideen gewonnen, aber freilich wäre er so auf kein a priori erschautes oder durch Speculation gewonnenes Gesetz der Atomverkettung gestossen.

Noch unglücklicher ist die Darlegung Lothar Meyer's bezüglich der Kenntniss der Constitution der Essigsäure; er sagt: „Etwas weniger einfach gestaltet sich schon die Aufgabe, die Constitution oder Structur der Essigsäuremolekel anzugeben, deren Zusammensetzung durch $C_2H_4O_2$ ausgedrückt wird. In dieser ist $n_1 = 4$ u. $2n_4 - 2 = 6$, folglich sind zwei freie Affinitäten oder doppelte Bindungen der Atome möglich. Dieser Umstand bringt die Anzahl der theoretisch denkbaren Isomerien auf einige dreissig. Da aber die Molekel der Essigsäure kein Atom mehr aufnimmt, ohne dass dafür ein anderes austräte, so darf man die Annahme freier Affinitäten ausschliessen und nur doppelte Bindung der Atome annehmen. Dann bleibt immer noch die Möglichkeit von 10 isomeren Verbindungen der angegebenen Zusammensetzung, während ihrer erst zwei bekannt sind, die Essigsäure und der Ameisensäuremethylether. Um nun unter den 10 möglichen Constitutionsformeln diejenige aufzufinden, welche die Structur der Essigsäure darstellt, haben wir die Eigenschaften und das Verhalten dieser Verbindung genau zu studiren und zu ermitteln, wo und wie sich ihre Atomkette zerreißen und wieder zusammensetzen lässt.“ (S. 256) u. s. w.

Dies ist nun gleichfalls völlig verkehrt: setzt als Anfang, was als Ende zu setzen ist. Denn es ist nicht wahr, dass der Interpret der Constitution der Essigsäure sich zuerst hinsetzte und auf dem Papiere ausklügelte, welche Isomere eine Verbindung von der Formel $C_2H_4O_2$ haben könne. Da ich bereits früher (vergl. Heft II, S. 121 — 124 dieses Werks) den Weg dargelegt habe, welcher zur Kenntniss der Constitution der

Essigsäure führte, so wäre es eine unnöthige Wiederholung, wenn ich hier wiederum darauf zurückkommen würde. Meine Darlegung stützte sich ganz und gar auf die, welche Kolbe in der zweiten Auflage des chemischen Handwörterbuchs, Bd. 2, dritte Abtheilung, Seite 188 — 192 in dem Artikel „Constitution“ gegeben hat. Und in welchem Grade zuverlässig Kolbe's Darlegung ist, kann man daraus entnehmen, als er wiederum selbst es gewesen ist, dem das meiste Verdienst an unserer heutigen Kenntniss davon zukommt; Kolbe hat die Essigsäure als Methylcarbonsäure, CH_3COOH , erkannt

$$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{H}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

und dies soll in der Structurformel $\text{C}\equiv\text{H}_3$ ausgedrückt sein;

aber auch hier ist der Gedanke, den Kolbe in seiner Formel darstellt, wesentlich entstellt. Denn mit welchem Rechte supponirt man auch hier eine Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffatome, wenn doch nur das eine davon den Familiencharakter, den Charakter der Säure, bedingt?

Was wird Kolbe dazu sagen, wenn er hört, dass er unter dreissig oder zehn Structurformeln diejenige herausgesucht habe, welche am besten passte?! Ist das ein correctes Verfahren, wenn man sich die Resultate der Geistesarbeit eines Denkers aneignet und dann vorgiebt, dass sie auf einem Wege entdeckt worden seien, den eben dieser stets als irreführend bekämpft hat? Wahrlich, es thut noth, den Vertretern der modernen Chemie ein Capitel über die sittliche Bedeutung der Wissenschaft zu lesen, ihnen zu sagen, auf was die Sophistik im Verstande deute!

Obwohl die Interpretation der Zusammensetzung auf der Grundlage der Gesetze der Atomverkettung ein leeres Formelspiel ist, das auf dem Papiere sich entscheidet, so kann L. Meyer doch nicht umhin, ab und zu von den grossen Schwierigkeiten zu reden, die dem Chemiker hier begegnen.

„Wir stehen kaum in den allerersten Anfängen dieser so umfangreichen als mühsamen, aber auch belohnenden Forschun-

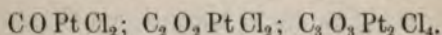
gen.“ S. 253. „Die schon bei einem verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Stoffe, wie es die Essigsäure ist, nicht geringe Schwierigkeit, die Anordnung und Reihenfolge der Atome mit einiger Sicherheit zu ermitteln, wächst sehr bedeutend mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome.“ S. 258. „Voraussichtlich wird unsere bis jetzt sehr lückenhafte Kenntniss von dem ursächlichen Zusammenhange zwischen der Zusammensetzung der Verbindungen und ihren physikalischen wie chemischen Eigenschaften rasch wachsen und sich zu einer besonderen Disciplin entwickeln, deren Aufgabe es sein wird, die Eigenschaften der chemischen Verbindungen als Function der Natur und Verkettungsart der in ihnen enthaltenen Atome darzustellen. Durch eine allseitige Erforschung der wechselseitigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften wird unsere bis jetzt noch vielfach sehr unsichere Einsicht in die Gesetze der Atomverkettung (so! so! R.) berichtigt und befestigt werden und sicher und rasch dem Ziele sich nähern, das noch vor wenigen Jahren von manchen Chemikern für unerreichbar erklärt wurde. Es ist eine schwierige und grosser Vorsicht bedürftige Aufgabe, die Beziehungen der Atome zu einander erforschen; wir werden in der Lösung derselben noch viele Irrthümer begehen und berichtigen; aber das lässt sich, obwohl wir erst im Anfange des Anfanges stehen, schon jetzt übersehen, dass die Aufgabe nicht Menschenkräfte übersteigt.“

Diese Aussprüche contrastiren auffallend gegen die Sicherheit, mit welcher wir vorhin L. Meyer die Gesetze der Atomverkettung vorbringen sahen. Aber man darf sich durch dergleichen nicht täuschen lassen, denn hier liegt wiederum nur ein kleiner Anachronismus vor, welcher Meyern passirt ist. Es sind Reminiscenzen aus den guten alten Zeiten, wo der grosse Berzelius die Erforschung der rationellen Zusammensetzung als die höchste, aber auch als die schwierigste Aufgabe der Chemie bezeichnete, wo er erklärte, dass man hierbei ausser reichen Erfahrungen und grosser Vielseitigkeit der Beweisführung auch über eine ausserordentliche Vorsicht in den Schlüssen, Gründlichkeit im Urtheile und neben Combinations-

gäbe auch über einen gewissen chemischen Tact verfügen müsse.

Aber aus dem Gesagten geht doch so viel hervor, dass L. Meyer die Methode der Forschung nach der Constitution so, wie sie von dem exacten Chemiker geübt wird, auch als bindend erachtet für den modernen. Man würde sich indess einer Illusion hingeben, wenn man glauben wollte, dass dem wirklich so sei. Der Leser erinnert sich an die Beispiele, welche ich schon früher angeführt. Indessen verdanken wir Kolbe weitere Beispiele, welche ein noch viel schärferes Licht auf die Forschungsmethode werfen, wie sie von den Structurchemikern gehandhabt wird; sie sind viel zu wichtig, als dass ich sie dem Leser vorenthalten dürfte.

Seinen „Moden der modernen Chemie“ entnehme ich Folgendes: „Die grösste Schwäche der modernen Chemie besteht in der zum Theil wahrhaft naiven Auffassung unserer Aufgabe, die chemische Constitution der Verbindungen zu erforschen.... Ganz vor Kurzem hat Schützenberger*) drei höchst interessante Platinverbindungen beschrieben, welche durch directe Vereinigung von Platinchlorür mit Kohlenoxyd entstehen, und welche er nach folgenden Formeln zusammengesetzt fand:

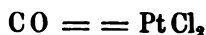


„Schützenberger hat ausser ihrer Darstellungsweise noch die Methode ihrer Trennung von einander beschrieben, sodann einige physikalische Eigenschaften angegeben, und über ihr Verhalten beim Erhitzen, beziehungsweise im Strom von Chlor oder Kohlenoxydgas, gegen Wasser und gegen Alkohol kurze Mittheilungen gemacht.“

Diese wenige Daten — berichtet Kolbe weiter — reichten Schützenberger hin, damit die chemische Constitution der drei Verbindungen festzustellen. Gegen das Ende seiner Mittheilungen sagte dieser: „Von der Constitution dieser Körper kann man sich mit Hülfe der Atomigkeitslehre leicht Rechenschaft geben. Das Platinchlorür ist zweiatomig und kann zwei

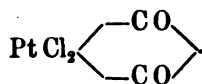
*) Ann. Chim. Phys. [4] 21, 350. — Journ. f. prakt. Chemie [2], 4, 159.

Affinitäten des Kohlenoxydes sättigen, so dass die beständige Verbindung

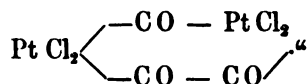


entsteht.“

„Beim Dicarbonylchlorplatinit muss man annehmen, dass die beiden Affinitäten des Pt Cl_2 durch je eine Affinität der beiden CO gesättigt sind und dass die übrig bleibenden Affinitäten der CO-Atome sich einander neutralisiren:



„Für die intermediäre Verbindung, Sesquicarbonylchlorplatinit endlich hätte man



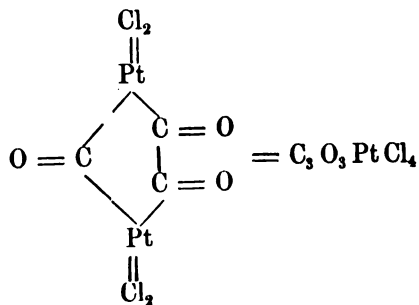
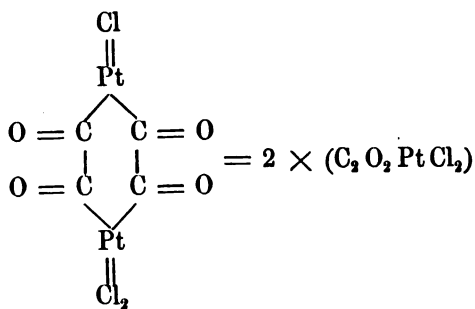
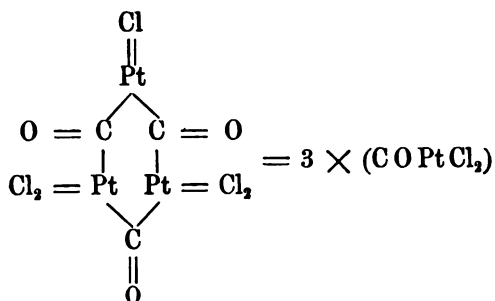
Hierauf antwortet Kolbe „Und das nennt man: — sich über die chemische Constitution Rechenschaft geben —! Herr Schützenberger sagt gleich weiter: „Ich habe mir vorgenommen, die Derivate dieser Körper zum Gegenstande ferneren Studiums und einer späteren Abhandlung zu machen!“ — Er hält es also nicht für nöthig, die Resultate derselben abzuwarten, welche u. a. vielleicht lehren, dass die zweite Verbindung unter geeigneten Verhältnissen Oxalsäure, die dritte möglicher Weise Mesoxalsäure liefert. — Die moderne Chemie bedarf dessen nicht, die Constitution einer Verbindung ist auch ohne Kenntniss ihrer Derivate leicht festzustellen.

„Hat Herr Schützenberger und haben die modernen Chemiker, welche eben so verfahren, wirklich keine Ahnung davon, dass man solche sogenannte Constitutionsformeln beinahe im Schlafe construirt, dass dieselben über die wirkliche Constitution gar nichts aussagen, dass es überhaupt ganz unmöglich ist, aus so wenigem thatsächlichen Material über die chemische Constitution jener drei merkwürdigen Verbindungen mehr als eine vage Vermuthung zu schöpfen?“

Um die Elasticität der Structurformeln noch weiterhin auf Probe zu stellen, ertheilte Kolbe seinem Assistenten, dem : Gegenstand noch völlig fremd war, den Auftrag, aus den hützenberger'schen Formeln



schöne Structurformeln zu machen. Schon nach einer ben Stunde legte derselbe Kolbe folgende Zeichnungen Ergebniss seiner Speculation zur Begutachtung vor:



Hierzu macht Kolbe folgende Bemerkungen: „Das letzte Schema stimmt, wie man sieht, mit dem von Schützenberger entworfenen überein; bei den beiden ersten hat meinem Amnensis offenbar der sechsgliedrige Benzolring vorgeschwebt und ich bekenne, dass mir, wäre ich moderner Chemiker, diese Formulirung besser gefallen würde als die von Schützenberger, zumal keine Thatsache vorliegt, welche die Verdreifachung resp. Verdoppelung der Formeln verbietet.

„Man sieht, die moderne Bindungschemie leistet Unglaubliches: Man stellt durch die Elementaranalyse die atomistische Zusammensetzung einer neu entdeckten Verbindung fest, von der man höchstens zu wissen braucht, wie sie entstanden ist, und bestimmt sodann mit Hülfe der Atomigkeitslehre die Constitution derselben, was man noch bequemer durch einen Gehülfen besorgen lassen kann.“

Das Beispiel, welches uns Kolbe hier giebt, datirt allerdings schon aus dem Jahre 1871. Aber es ist, wenigstens meines Wissens, nicht einmal der Versuch gemacht worden, diese Kritik, welche sich wahrhaft vernichtend gegen die ganze Richtung kehrt, auch nur in einzelnen Punkten zu widerlegen, ferner ist auch gar keine Aussicht vorhanden, dass Gegengründe aufgefunden werden könnten, durch welche sie nur einigermaassen würde paralysirt werden. Die Beweiskraft unseres Beispiels steht also heute noch völlig unerschüttert da. Es ist eine sehr merkwürdige Erscheinung, die, wie mich dünkt, auf das Gegentheil von Muth und Selbstbewusstsein hindeutet, dass die modernen Chemiker auf solche Kritiken nicht das Leiseste zu erwiedern vermögen. Sie hüllen sich in Schweigen, murmeln höchstens einmal etwas von ihrem wissenschaftlichen Standpunkte, der sie überhebe auf solche Angriffe zu antworten; ein Verfahren, welches dem, der nur einigermaassen ein Urtheil über die wissenschaftliche Bedeutung des Angreifers und der Angegriffenen besitzt, ein Lächeln abnöthigt. Glaubt man denn wirklich, dass eine solche Taktik, die man nach Schopenhauer also glossiren könnte: „Schweigen, schweigen, fein leise vorbei schleichen, thun als ob nichts geschehen wäre“, auf die

Dauer vorhält? In einem noch schieferen Lichte erscheint dieses Schweigen, wenn man sich der Anstrengungen erinnert, welche gemacht werden, um Kolbe zu beweisen, dass sein Standpunkt eigentlich nicht verschieden von dem modernen sei; darauf aber hat dieser stets mit einer durch Gründe belegten Erklärung geantwortet, dass er nicht dahin gehöre, nicht dahin gehören könne und wolle, welche an Entschiedenheit nichts zu wünschen übrig liess.

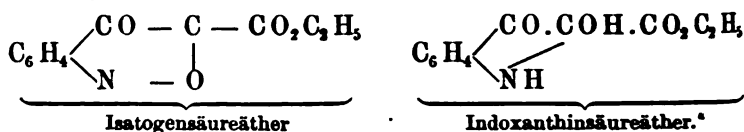
Die modernen Chemiker scheinen zu glauben, ihre Richtung könne nur von dem Fachmanne verstanden und beurtheilt werden; das ist aber ganz falsch: in ihr sind die Gesetze der exacten Forschung verletzt, und das kann einem jeden wissenschaftlich Gebildeten auf vollkommen verständliche Weise nachgewiesen werden. Verzögert sich also die Entscheidung innerhalb des fachmännischen Kreises, so müssen die betreffenden Fragen als Fragen von allgemeiner Gültigkeit formulirt und es muss die öffentliche Meinung als Richterin angerufen werden. Vor einer solchen Alternative sind wohl schon alle Wissenschaften gestanden, mit Ausnahme der Mathematik, bei welcher die Idee und die Art und Weise ihrer Realisation fast ein und dasselbe ist.

Indessen ist Schützenberger dem grösseren, insbesondere deutschen Publicum, doch zu wenig bekannt. Kolbe hat nun in neuester Zeit, in diesem Jahre, das Verfahren eines anderen Chemikers beleuchtet, der durch seine Bemühungen, den Indigo künstlich zu erzeugen, einen Ruf erlangt hat, welcher wohl zu Aller Ohren gedrungen sein dürfte.

Adolph Baeyer hat in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (1882, S. 775) einen kurzen Abschnitt unter dem Titel: „Constitution des Isatogensäureäthers“ veröffentlicht, der einen Theil einer grösseren Abhandlung bildet. Auf S. 780, wo Baeyer über die chemische Constitution dieser Verbindung Aufschluss zu geben verspricht, ist Folgendes zu lesen: „Schwache, gewöhnliche Reductionsmittel, selbst Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, verwandeln den Isatogensäureäther sofort in Indoxylsäureäther, und man kann aus dieser Reaction keinen Schluss auf die Natur des Isatogen-

säureäthers ziehen, da ein Sauerstoffatom gänzlich entfernt wird.“

„Erwärmt man — fährt Baeyer fort — eine wässrige Lösung der Isatogensäure mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol, so wird Indoxanthinsäureäther gebildet, welcher durch die Ueberführung in die blaue Säure nachgewiesen werden konnte. Hierdurch wird es nun möglich, die Formel des Isatogensäureäthers in einen äusserst einfachen Zusammenhang mit der des Indoxanthinsäureäthers zu bringen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Dieses Verfahren kritisirt Kolbe; unter Hinweis auf die Aussprüche Berzelius' bezüglich der Erforschung der Constitution macht Kolbe geltend, dass man auf Grund einer einzigen Reaction überhaupt keinen Schluss auf die rationelle Zusammensetzung zu ziehen vermöge; er deckt den Widerspruch auf, der in dem Verfahren Baeyer's liegt: denn dieser gebe zu, dass aus der Reaction, durch welche ein Atom Sauerstoff aus dem Aether entfernt werde, kein solcher Schluss gezogen werden dürfe, gleichwohl aber ziehe er einen solchen, nachdem zwei Atome Wasserstoff zugeführt worden seien.

Dies Verfahren sei lehrreich für den, welcher wissen wolle, wie Baeyer es anfangs, die chemische Constitution einer von ihm bearbeiteten Verbindung zu erforschen, und welcher nicht zu glauben vermöge, dass Baeyer an sich, als Chemiker, die allerbescheidensten Ansprüche mache, dass er sich durch ein Minimum seiner Experimentirkunst befriedigt fühle.

„Wie nach Baeyer's früheren Leistungen zu erwarten stand, sind es auch hier nicht klare Vorstellungen, nicht chemische Begriffe, welche ihn leiten, sondern wieder nur Formeln, richtiger: Formelbilder, mit denen er mechanisch hantirt. Ihm genügt ein kleines Experiment, ein vereinzelter Versuch zur vermeintlichen Ermittlung der chemischen Con-

stitution einer complicirt zusammengesetzten Verbindung, von deren Zusammensetzungsweise wir in Wirklichkeit und trotz Baeyer's Versicherung, über ihre Natur Aufschluss gewonnen zu haben, bis heute Nichts wissen.

„Nein, so leicht wie Baeyer vermeint, lässt die Natur uns ihre Geheimnisse nicht ablauschen. Ich möchte nicht forschender Chemiker sein, es würde mich langweilen, das sein zu sollen, wenn das zur Zeit höchste Ziel der Chemie, die Erforschung der Constitution ihrer Verbindungen, so leicht, wie Baeyer zu meinen scheint, uns zugänglich wäre. Ich habe über 12 Jahre unermüdlichen Forschens und Suchens nach experimentellen Beweisen gebraucht, um die chemische Constitution einer der einfachst zusammengesetzten organischen Verbindungen, der Essigsäure, zu ermitteln, um meine Vorstellungen von ihrer Constitution, d. h. ihren näheren Bestandtheilen, den Functionen, welche diese darin haben, und von ihren Beziehungen zur Kohlensäure zu befestigen, sie als Methylcarbonsäure zu charakterisiren*); Baeyer vermeint die Constitution, sogar die Natur einer sehr complicirt zusammengesetzten Verbindung, des Isatogensäureäthers, durch den erwähnten einen Versuch im Handumdrehen ermittelt zu haben.“

Baeyer liefere durch diese neueste Mittheilung auf's Neue den Beweis, dass er ein guter Experimentator, im Uebrigen aber bloss Empiriker sei, und dass ihm zur wissenschaftlichen Bearbeitung und gar zur Lösung chemischer Fragen ganz der Sinn und die Begabung fehlten. In Kekulé's Schule gross geworden, vermöge er, wie dieser, nicht klar chemisch zu denken, nur Formelbilder zu handhaben**).

*) Der Permutationsrechnung gebührt aber an dieser Entdeckung kein Antheil; vergl. S. 306 dieser Sch.

**) Dieses Urtheil über Baeyer's wissenschaftliche Befähigung ist Manchem als hart und ungerecht erschienen; Kolbe wurde dies mündlich und brieflich nahe gelegt. Darauf hin hat Kolbe sich veranlasst gesehen, Baeyer's Abhandlungen „Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen“ [Ann. d. Chem. Bd. 183, S. 1 (1876) und Bd. 202, S. 36 (1880)] einer genauen, sowohl formalen als materialen Prüfung zu unterziehen; sie lieferte ihm in noch viel höherem Maasse, als er selbst dachte,

So urtheilt Kolbe über die Leistungen und das Verfahren eines der angesehensten und, im gewissen Sinne, in Bezug auf seine experimentellen Arbeiten, verdienstvollsten Vertreters der modernen Richtung. Ein weiterer Commentar ist hierzu überflüssig.

In seiner Kritik der Kant'schen Philosophie untersucht Schopenhauer das Verhältniss der Theorie Kant's von der empirischen Anschauung zur Kategorienlehre; er findet darin allerhand Unzutreffendes und macht dann folgende kostbare Bemerkung: „Da zeigt sich so recht, wie jedem Denker seine nicht selbstdenkenden Schüler zum Vergrößerungsspiegel seiner Fehler werden. Kant ist bei dieser Darstellung seiner einmal beschlossenen Kategorienlehre durchgängig leise aufgetreten, die Schüler hingegen ganz dreist, wodurch sie das Falsche der Sache blosslegen.“

Dies habe ich auch bis jetzt allerwärts bestätigt gefunden: unkritische Schüler vergrößern immer nur die Fehler ihrer Meister, an diese knüpfen sie eigentlich an, während das Grosse, Bleibende derselben häufig gar nicht oder doch nur in zweiter Linie berücksichtigt wird. Den deutlichsten Beweis liefern — nebenbei bemerkt — leider die Schopenhauerianer selbst, welche fast nur durch das Breitschlagen der Fehler ihres Meisters ihre eigene Bedeutung bekunden.

Wenn man davon absieht, dass die Structurchemie gar kein wissenschaftliches Princip hervorgebracht hat, also eigentlich gar nicht existenzberechtigt ist, so liefert auch sie den Beweis, dass die sogenannten Nachbeter gerade das ungenirt ausplaudern und für das eigentliche Wesen betrachten, was die anerkannten Vertreter durch einen gelehrt klingenden Jargon zu verdecken suchen. Dass das Geheimniss der Structurchemie wesentlich darin besteht, dass man auf Grundlage des Dogmas von der constanten Valenz die den einzelnen Atomen einer Verbindung zuerkaimten Werthe so durch Striche ver-

den Beweis, dass Baeyer wohl ein tüchtiger Experimentator, aber bloss Empiriker sei, der vom exacten, wissenschaftlichen Naturforscher keine Ader in sich habe. Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 26, S. 308—323.

bindet, dass keine ungesättigt bleibt, und dass man die so entstehende Zeichnung dann Structur- oder rationelle Formel betitelt, — dieses erfährt man, wie ich (S. 177 dieser Schrift) gezeigt habe, durch Ladenburg schon viel deutlicher als durch Kekulé oder Erlenmeyer.

Noch naiver und deutlicher sagt dies aber ein noch kleinerer Vertreter, dessen Schriftchen mir vorliegt und welches den Titel führt: „Die wichtigsten Thatsachen der Chemie der Carbonide; für seine Schüler bearbeitet von M. J. Fuchs.“ Schon aus diesem Titel geht zur Genüge hervor, dass der Verfasser mit der grösst möglichen Bescheidenheit auftritt; seine Schrift gehört offenbar ihrer ganzen Anlage und ihrem Umfange nach nicht hierher. Wenn ich aber doch darauf aufmerksam mache, so geschieht es nur, um für den oben erwähnten Ausspruch Schopenhauer's einen weiteren, sehr sprechenden Beleg beizubringen; denn der ehrliche Verfasser sagt das, was ich dem Leser durch eine ziemlich umfangreiche Untersuchung darthun musste, in folgenden fünf Zeilen: „Das absichtliche Fehlen jedes chemischen Symbols nöthigt den Schüler, aus den gegebenen Andeutungen mit Hülfe der bereits erworbenen chemischen Kenntnisse und unter anfänglicher Anleitung des Lehrers sich die relative Constitution selbst zu erschliessen.“ (Vorwort.)

Soweit hätten wir es also glücklich gebracht! Dieselbe Aufgabe, zu welcher einem Berzelius die vielfältigsten Erfahrungen, grosse Umsicht in der Beweisführung, ausserordentliche Vorsicht in den Schlüssen, Gründlichkeit im Urtheil, Combinationsgabe und ein gewisser chemischer Tact erforderlich schienen, löst heute ein Realschüler in vielleicht weniger als 10 Minuten an der Tafel! Wir begreifen nun einigermaassen, was den Kopf unserer kleinen Adepten so sehr schwellt! So ein junges Bürschchen hört einmal etwas von einem Berzelius, es wird ihm vielleicht als Curiosität mitgetheilt, was der alte Herr für sonderbare Anforderungen stellte, es wird ein Vergleich gezogen zwischen Jetzt und Damals, zwischen dem, wie L. Meyer es nennt, „kritisch negirten Dualis-

318 Die Structurchemie in der Realschule.

mus“ und dem „neuesten Standpunkte“ der Wissenschaft, zwischen dem, was man in jener Zeit für sehr schwierig hielt und was man heute spielend erlernt, und wahrlich, diese Parallele muss sehr zu Ungunsten des armen Berzelius ausfallen: er ist gerichtet, und der Noviz wird sich nie einfallen lassen, auf diese dunkle Periode auch nur einen Blick zu werfen.

Ich bin selbstverständlich weit entfernt, dem Verfasser einen Vorwurf darüber zu machen, dass er seinen Gegenstand so behandelt, wie er ihn versteht. *Ultra posse nemo obligatur*. Ja, ich lobe ihn sogar, dass er das Geheimniss der Structurchemie so naiv aufdeckt; ich bedaure nur, dass er keine Autorität ist: welche Mühe, welche Arbeit hätte ich mir da ersparen können. Zudem ist am Ende jeder, der sich in einer untergeordneten Stellung befindet, zu beneiden, wenn er das, was er zu lehren hat, so lehrt, so lehren kann, wie es ihm vorgeschrieben wird, und er sich über das Wie und Warum weiter keine Scrupel macht; das Streben nach einer selbstständigen, gründlichen Auffassung würde ihm doch nur sehr unheilvolle Früchte tragen. Jedenfalls muss man Herrn Fuchs dankbar sein, dass er einen so überaus sprechenden Beleg für die Richtigkeit der Kolbe'schen Behauptung, nach welcher die Erforschung der Constitution gemäss den Grundsätzen der Structurchemie ein Spiel für chemische Kinder ist, beigebracht hat.

Eine weitere Merkwürdigkeit dieser Thatsachen-Chemie ist es, dass sie auch keine empirischen Formeln enthält. Wie nun der Verfasser durch seine Schüler die relative Constitution der Verbindungen ermittelt, das kennen wir zur Genüge; wie er aber auch die empirischen Formeln an der Tafel ergründet, ohne Elementaranalyse, ohne Dampfdichtebestimmung u. s. w., das ist mir noch ein Räthsel und ich glaube, anderen Chemikern auch. Der Verfasser würde sich ohne Zweifel weitere Verdienste erwerben, wenn er sein Geheimniss gelegentlich verrathen wollte: dann hätten wir den allerneuesten Standpunkt.

Ich habe nun noch darzulegen, wie von Wurtz die Atomverkettung aufgefasst wird*). Die Stelle, welche Wurtz dieser Lehre anweist, ist die richtige: er behandelt zuerst die Lehre von der Werthigkeit und bezeichnet das, was L. Meyer Gesetze der Atomverkettung nennt, als die Anwendung dieser Lehre zur Ableitung der Constitution der Verbindungen. Nur das Eine wäre hier zu beanstanden, dass Wurtz fortwährend von der Theorie der Werthigkeit spricht. Die Werthigkeit ist an sich keine Theorie, sondern der Ausdruck für erkannte Regelmässigkeiten in den Verbindungsformen der Körper; nur in Verbindung mit den daraus abgeleiteten „Gesetzen der Atomverkettung“ bildet sie eine Theorie.

Wurtz sucht zunächst zu beweisen, dass durch die Theorie der Werthigkeit — wir müssen natürlich die unrichtige Bezeichnung beibehalten — unsere Vorstellungen von der Natur der Radicale wesentlich erweitert, dass das Wesen der Radicale dadurch weiterhin aufgeklärt worden sei. Durch die Ideen über die gegenseitige Sättigung der Atome sei man dahin gekommen, die Radicale aufzulösen, ihre Bildungsweisen und Structur zu entdecken und den vermuthlichen Zusammenhang zwischen den Atomen einer Verbindung zu ermitteln.

Der Substitutionswerth oder Combinationswerth der Radicale oder Reste stehe in unmittelbarer Beziehung zu dem Sättigungszustand ihrer Atome. So leiteten sich die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch den Verlust von eins, zwei, drei und vier Atomen Wasserstoff ab; die Moleküle seien aber dann gesättigt, wenn die Verbindungscapacitäten der Atome erschöpft wären. Solche gesättigte Moleküle könnten nicht durch directe Vereinigung mit anderen Atomen zunehmen, sondern könnten nur durch Substitution verändert werden. Entziehe man ihnen aber Atome oder Atomgruppen, welche ein, zwei, drei und vier Sättigungseinheiten repräsentiren, so würden sie zu einwerthigen, zwei-, drei- und vierwerthigen

*) „Die atomistische Theorie“ von A. Wurtz, 1879. Uebersetzt von J. Rosenthal. S. 235—279.

320 Die Atomverkettung nach Wurtz.

Radicalen. Von den Beispielen, welche Wurtz giebt, führe ich aus der Gruppe der einwerthigen Radicale an:

| | |
|------------------------|--------------------------|
| OH' Hydroxyl | CN' Cyan |
| NH ₂ Amid | N O ₂ Nitroyl |
| CH ₃ Methyl | N O' Nitrosyl; |

aus der Gruppe der zweierthigen:

| | |
|--|---|
| NH'' Imid | S O ₂ ' Sulfuryl |
| C ₂ H ₄ ' Aethylen | C ₄ H ₄ O ₂ ' Succinyl |
| CO'' Carbonyl | C ₃ H ₆ O'' Allylalkohol; |

der dreierthigen:

| | |
|--|--------------------|
| C ₃ H ₆ ''' Glyceryl | P O''' Phosphoryl; |
|--|--------------------|

der vierwerthigen:

| | |
|---|---|
| C ₂ H ₂ '''' Acetylen | C ₃ H ₄ '''' Allylen. |
|---|---|

Von diesen Radicalen könnten die einen in freiem Zustande existiren, die anderen nicht. Die letzteren vereinigten sich im Moment ihres Entstehens mit sich selbst und verdoppelten ihr Molekül. Sämmtliche einwerthige Radicale gehörten in diese Kategorie; kein einziges derselben existire in freiem Zustande. Freies Hydroxyl bestehe nicht, mit sich selbst verbunden bilde es das Wasserstoffhyperoxyd, H₂ O₂, es sei bis jetzt nicht gelungen, das Diamid, N₂ H₄, zu isoliren; dagegen kenne man das freie Cyan, NC — CN, das freie Methyl, CH₃ — CH₃, das Aethyl, Phenyl und andere einwerthige Alkoholradicale, welche zwei Volume einnahmen. Dagegen seien die einwerthigen Säureradicalc auch im verdoppelten Zustande noch unbekannt.

Was die zweierthigen Radicale betreffe, so existirten sie in grosser Anzahl im freien Zustande, z. B. das Aethylen und seine Homologen, das Phenylen, das Carbonyl (Kohlenoxyd), das Sulfuryl (schweflige Säure), das Stickstoffüberoxyd oder Nitroyl, das Stickstoffoxyd oder Nitrosyl; ebenso seien die vierwerthigen Radicale Acetylen, Allylen im freien Zustande bekannt. Man bemerke, dass sich alle diese Körper wirklich in dem Sinne als Radicale verhalten, den man früher mit dieser Bezeichnung verband. Sie seien fähig sich direct mit ein-

fachen Körpern, wie z. B. Chlor, zu vereinigen. Die Chloride von Carbonyl, Sulfuryl, Aethylen, Acetylen bildeten sich durch directe Vereinigung des Chlors mit den freien Radicalen, wie sich die Metallchloride durch directe Vereinigung des Chlors mit den Metallen bilden. Acetylen könne vier Atome Chlor binden, weil ihm zur Sättigung vier Atome Wasserstoff fehlten, während dem Aethylen nur zwei Atome Wasserstoff zur Sättigung abgingen, und folglich auch nur zwei Atome Chlor aufnehmen könne. Die sauerstoffhaltigen Radicale Carbonyl und Sulfuryl könnten sich nicht nur mit zwei Atomen Chlor, sondern auch mit einem Atom Sauerstoff verbinden und die Säureanhydride CO_2 und SO_3 bilden. Dies sei zu bekannt, als dass es nöthig wäre länger dabei zu verweilen. Noch bemerkt müsse werden, dass auch die dreierwerthigen kohlenstoffhaltigen Radicale, wie Glyceryl, C_3H_5 , nicht als solche im freien Zustande existiren könnten *).

Diese Thatfachen erklärt nun Wurtz durch die Theorie der Werthigkeit also:

„Der Kohlenstoff, welcher eine gerade Werthigkeit besitzt, ist in allen seinen Verbindungen mit einer solchen Anzahl von Atomen verbunden, die eine gerade Anzahl von Sättigungseinheiten repräsentiren. Dies ist der Grund, weshalb die Atomgruppen CH_3 und CN nicht isolirt existiren. In diesen Gruppen repräsentiren die drei Wasserstoffatome und das Stickstoffatom eine ungerade Anzahl von Sättigungseinheiten. Jeder der beiden Gruppen fehlt zur Bildung der gesättigten Verbindungen CH_4 und CNH ein Atom Wasserstoff. Ihr Combinations- oder Substitutionswerth ist also gleich dem eines Atoms Wasserstoff, welches sie daher ersetzen können. Ebenso können sie durch Vereinigung untereinander das Fehlende ergänzen. So entstehen die Verbindungen $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$, freies Methyl (Dimethyl oder Aethan), $\text{NC} - \text{CN}$, freies Cyan, und $\text{H}_3\text{C} - \text{CN}$, Methylecyanid. Es ist besonders hervorzuheben, dass sich die Vereinigung dieser Gruppen durch die Kohlen-

*) „Die atomistische Theorie“ von Ad. Wurtz, S. 240 u. f.

Rau, Entwicklung der modernen Chemie. Neue Folge.

stoffatome vollzieht. Diese sind in ihren Affinitäten nicht gesättigt, werden es aber, indem sie sich zu je zweien vereinigen. Dies ist der wesentliche und neue Punkt. Man überträgt die Eigenschaften der Radicale auf die Atome selbst. Früher legte man dem ganzen Radical die Fähigkeit bei, sich mit einfachen Körpern zu verbinden und dieselben zu vertreten. Dies war der Gesichtspunkt, welcher der Typentheorie Gerhardt's zu Grunde lag*). Heute geht man, um die Eigenschaften der Radicale zu entdecken und zu bestimmen, auf die Atome selbst zurück, aus denen sie zusammengesetzt sind, und ersetzt so eine specielle Theorie durch eine allgemeine Hypothese, dass nämlich die Werthigkeit der Radicale von der Werthigkeit der Atome abhängig ist. So sind Methyl und Cyan deshalb einwerthige Radicale, weil sie Kohlenstoff enthalten, welcher nicht gesättigt ist. Warum kann Aethylen, C_2H_4 , zwei Atome Chlor oder Brom binden und so die Rolle eines zweiwerthigen Radicals spielen? Weil jedes der Kohlenstoffatome, welche es enthält, ungesättigt ist. Jedes der beiden kann sich daher mit anderen Atomen verbinden, ohne dass die Verbindung zwischen ihnen selbst aufgehoben wird**).

Die Radicale wären also nach der Meinung der Structurchemiker nichts weiter als ungesättigte Atomcomplexe, welche einwerthig sind, wenn eine, zweiwerthig, wenn zwei Sättigungseinheiten ungebunden bleiben u.s.w. Die fehlende Sättigungseinheit ist es ganz allein, welche die Natur des Radicals bestimmt; denn wenn ein solches Radical sich mit einem anderen

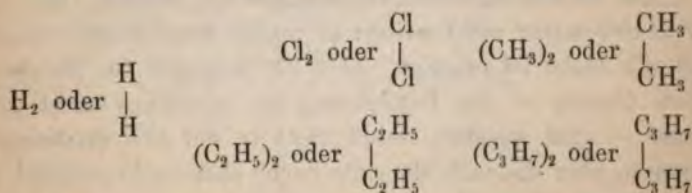
*) Wurtz schiebt hier wiederum Gerhardt eine Ansicht zu, die derselbe nie gehabt; auf diese Weise wird Gerhardt schliesslich noch zum Schöpfer der Radicaltheorie! Der Gesichtspunkt, den Wurtz anführt, ist der Berzelius-Liebig-Kolbe'schen Radicaltheorie eigenthümlich. Gerhardt hat bekanntlich die Theorie der Radicale in die Theorie der Reste verwandelt und Rest war ihm alles, was bei einer Reaction aus- oder eintrat, was unangegriffen blieb, ja was man schon bei der blossen Betrachtung einer geschriebenen Formel unterschied. Gerade Gerhardt hat den Begriff Radical so erweitert, dass er schliesslich völlig inhaltsleer wurde: seine Reste waren die dienstbaren Geister seiner ungezügelter Phantasie, die alles bewiesen, was man ihnen zu beweisen auftrug. Vergl. S. 87 u. 88 dieser Schrift.

**) A. a. O. S. 241.

vereinigt, so findet die Vereinigung nur an dem Punkte statt, wo jene sitzt.

So einfach liegt nun aber die Sache doch nicht! Denn wenn Radicale nur ungesättigte Atomcomplexe sind und weiter gar nichts, wie ist es dann zu erklären, dass es ungesättigte Atomcomplexe giebt, die gleichwohl keine Radicale sind? Welche Werthigkeit man auch dem Stickstoff beilegen mag, die That- sache steht fest, dass das Ammoniak, NH_3 , nach seinem che- mischen Verhalten zu den ungesättigten Verbindungen zu stellen ist. Warum ist es aber doch kein Radical? warum ist dagegen das Amid, NH_2 , obwohl es ein Atom Wasserstoff weniger besitzt, ein nur einatomiges, warum das Imid, NH , ein nur zweiatomiges Radical, während das Ammonium, NH_4 , wel- ches wiederum ein Atom Wasserstoff mehr enthält als das Ammoniak, ein einatomiges Radical ist? Warum sind das Eisen- oxydul, das Manganoxydul, das Zinnoxidul und die entspre- chenden Chlorüre, sowie viele andere Verbindungen keine Radicale, obgleich ihre Sättigungscapacitäten nicht alle ge- bunden sind? Diese Fragen bleiben alle unerklärt, wenn man die Radicale kurzweg als ungesättigte Atomcomplexe definirt und damit die Sache beruhen lässt. Diese Definition ist in keinem Falle ausreichend. Das ist der erste Punkt.

Warum die Alkohölradicale Methyl, CH_3 , Aethyl, C_2H_5 , Propyl, C_3H_7 u. s. w. nicht im freien Zustande auftreten, das erklärt der Structurchemiker ganz plausibel durch die An- nahme, welche selbst in Uebereinstimmung mit der Grundidee sich befindet, dass diese Radicale bei ihrem Entstehen sich mit ihren freien Werthen vereinigen und so ein Molekül bilden; dasselbe nehmen wir bekanntlich von den einfachen Radicalen an:

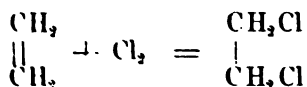


Aber kann die ungesättigt bleibende Verbindungseinheit der einzige Grund dieser chemischen Vereinigung sein? Ich glaube nicht! Denn wie ist es nun zu erklären, dass die zweiwerthigen Radicale Sulfuryl, SO_2 , Carbonyl, CO , Aethylen C_2H_4 u. s. w. angeblich — ich sage angeblich, denn ich bin nicht der Meinung, dass die freie schweflige Säure, das Kohlenoxyd, das Aethylen als solche Radicale aufzufassen sind — im freien Zustande existiren? Wenn schon einwerthige Radicale sich unter einander chemisch binden, so müssten es zweiwerthige um so mehr thun, weil das chemische Anziehungsvermögen bei diesem doppelt so gross ist. Trotzdem vereinigen sich die zweiwerthigen Radicale nicht. Auch diesen Punkt — es ist der zweite — klärt die auf die Werthigkeit sich allein stützende Theorie nicht auf.

Scheinbar etwas besser gestaltet sich die Sache bei den zweiwerthigen Radicalen mit mehr als einem Atom Kohlenstoff, z. B. beim Aethylen. Denn hier hat man zu der Annahme — die Elasticität dieser fällt bei unserer Zusammenstellung scharf in das Auge — einer doppelten Bindung gegriffen. Der Structurehemiker drückt die Constitution des Aethylens also aus:

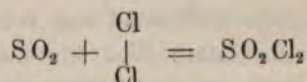


Wenn nun das Aethylen sich mit Chlor verbindet, so lässt er den einen Strich verschwinden und schreibt also:

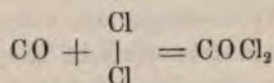


Was da nun eigentlich vorgegangen ist, darnach fragt der Structurehemiker nicht weiter: er macht einen Strich weniger und die Sache ist erledigt. Aber die Radicale der anorganischen Chemie — die Bezeichnung ist allerdings nicht ganz genau — sind spröder, lassen nicht so mit sich umspringen, beweisen aber dadurch, dass die Sache eben nicht erledigt ist. Das wäre der dritte Punkt.

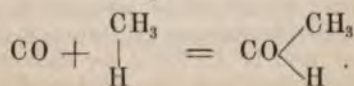
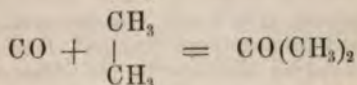
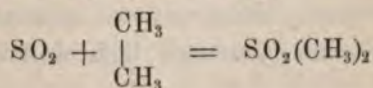
Was nun die Fähigkeit der zweiwerthigen Radicale anbelangt, sich im Verhältniss ihrer Werthigkeit mit Chlor zu verbinden, so ist anzunehmen, dass diese Eigenschaft mehr auf Rechnung des Chlors als auf Rechnung des Radicals zu stellen ist. Denn das Chlor ist bekanntlich ein Körper, der die stärkste Verwandtschaft besitzt. Und was der Structurchemiker hier seiner Theorie zu Liebe, in die Natur des zusammengesetzten Radicals hineinschiebt, das ist jedenfalls vielmehr in der des einfachen, des Chlors begründet. Die Gründe sind folgende: Wenn schweflige Säure (Sulfuryl) mit Chlor zusammenkommt, so bildet sich Sulfurylchlorid nach der Gleichung:



Wenn Kohlenoxyd mit Chlor zusammenkommt, so bildet sich Phosgengas:



Liegt nun der wesentliche Grund der Reaction in der zweiatomigen Natur des Sulfuryls oder des Kohlenoxyds, so ist es ganz unbegreiflich, warum durch Zusammenbringen von schwefliger Säure mit Alkoholradicalen nicht Sulfone, durch Zusammenbringen von Kohlenoxyd mit Alkoholradicalen oder Kohlenwasserstoffen nicht Acetone und Aldehyde entstehen; denn die Schemata, durch welche man die Reaction auszudrücken hätte, wären ja ganz analog:



Warum nun die ersteren Reactionen, d. h. die mit Sulfuryl und Carbonyl einerseits und Chlor andererseits, eintreten, die letzteren aber, d. h. die mit Sulfuryl und Carbonyl einer-, und den Kohlenwasserstoffen andererseits, nicht, das wird die Werthigkeitstheorie nie und nimmermehr zu deuten vermögen; das ist nur möglich auf Grund einer elektro-chemischen Theorie*), oder überhaupt auf Grund einer solchen, welche die Qualität der Stoffe berücksichtigt; mit blossen Zahlenwerthen ist da gar nichts ausgerichtet. Dies ist der vierte Punkt. Diese vier Punkte berechtigen somit zu der Behauptung, dass das, was Herr Wurtz über die Natur der Radicale geäussert, zwar recht hübsch und bestechend aussieht, aber bei näherer Berücksichtigung sich als nicht zutreffend und erschöpfend erweist.

Was sind nun Radicale? Von den Radicalen wissen wir nur das, was die Vertreter der Radicaltheorie davon lehren. Die berühmte Definition Liebig's lautet also: „Wir nennen Cyan ein Radical, weil es 1) der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2) sich in diesen ersetzen lässt durch andere einfache Körper, weil 3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten lässt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern.“ Dann weiter: die zusammengesetzten Radicale erschliesse man aus der Natur und dem Verhalten ihrer Verbindungen; sie existiren in den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung.

Erweitert wurde der Begriff der Radicale von Kolbe; dieser bezeichnet als chemische Radicale die elementaren Atome und diejenigen Atomcomplexe, welche in chemischen Verbindungen gleiche Function haben und eine ähnliche Rolle spielen, wie jene. Die zusammengesetzten Radicale könnten die Ele-

*) In der Abhandlung „Die Lehre von der chemischen Valenz und ihr Verhältniss zur elektro-chemischen Theorie“, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 20, S. 209—242, habe ich eine Ansicht, die früher einmal von Kolbe geäussert wurde, weiter zu entwickeln versucht; in dieser findet der elektrisch-polare Charakter der Radicale gebührende Berücksichtigung; ich bin der Ansicht, dass man in die Natur der Radicale erst dann einen weitem Einblick gewinnt, wenn man diesen festzustellen sucht.

mentaratome nicht nur ersetzen, sondern von denselben auch ersetzt werden, könnten daher in Vereinigung mit jenen ebenso Moleküle erzeugen, wie die elementaren Atome unter einander; sie seien folgerichtig auch fähig, durch Vereinigung mit einander Moleküle zu bilden. In ihren Verbindungen seien sie demnach ebenso selbstständig bestehende Individuen, wie die elementaren Atome.

Das Methyl sei, wie das Atom Wasserstoff, ein ungesättigtes einwerthiges Radical, einwerthig deshalb, weil wir annehmen, dass von den vier Valenzen des Kohlenstoffs eine noch ungesättigt sei. Daraus aber folgt nach Kolbe nicht, was die Structurchemiker für selbstverständlich halten, dass die leere Stelle am Kohlenstoffatom es ist, an welche ein anderes Atom sich anhakt oder anklebt, um in der Sprache von Kekulé und Baeyer zu reden. Dies sei eine vorgefasste Meinung, aber sie sei so festgewurzelt, dass von den heutigen modernen Chemikern sich kaum einer davon werde frei machen können.

„Ich halte“ — fährt Kolbe fort — „dieselbe für durch Nichts gerechtfertigt, und habe sie nie getheilt, weil wir über die Ursache der Valenz der elementaren Atome, darüber, weshalb der Wasserstoff einwerthig, der Sauerstoff zweiwerthig, der Kohlenstoff zwei- und vierwerthig ist, nicht das Mindeste wissen. Wenn Methyl in der Zusammensetzung der Ameisensäure oder in dem Methylalkohol an Stelle des Radicalwasserstoffs eintritt, so ist es nicht das Kohlenstoffatom desselben, welches sich an den Kohlenstoff der genannten Verbindungen anlagert, sondern es ist das Individuum Methyl, welches als solches, als Ganzes, das Individuum Wasserstoff substituirt. Das ist die Grundidee der alten Radicaltheorie und wird es bleiben, wenn die moderne Structurchemie längst in Vergessenheit gerathen ist.“ Kolbe „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie“ S. 105.

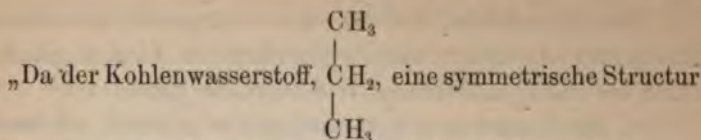
Kolbe trifft, wie mich dünkt, auch hier das allein Richtige; denn wenn die Reactionsfähigkeit der Radicale lediglich von den „leeren Stellen“ an ihnen bestimmt würde, so bleibt

es ganz unbegreiflich, warum diese leeren Stellen in dem einen Falle von Atomen eingenommen werden, in dem anderen aber nicht. Wurtz versichert allerdings, dass man einen Schritt „rückwärts“ machen würde, wenn man die Radicale als Atom-complexe erfasste, die als Ganzes wirken. Aber angesichts der anderen Schritte, die den modernen Chemikern bevorstehen und die sie über kurz oder lang machen müssen, wird dieser eine Schritt „rückwärts“ gar nicht sehr ins Gewicht fallen.

Die Frage, ob man die räumliche Lagerung der Atome erkennen könne, beantwortet Wurtz auf verschiedene und entgegengesetzte Weise; hierin befindet er sich offenbar in einer Art Zwangslage, das Gros der modernen Chemiker ist der Ansicht, dass man die räumliche Lagerung zu erkennen vermöchte, ja dass die Structurformeln nichts weiter ausdrücken als eben diese Lagerung. Wurtz aber theilt diese Ansicht nicht, und wenn ich mich nicht sehr täusche, haben auch hier Kolbe's Kritiken ihren Eindruck nicht verfehlt. Wie zieht Wurtz sich nun aus diesem Conflict? Höchst diplomatisch: in der Theorie behauptet er die Unmöglichkeit einer solchen Erkenntniss und in der Praxis giebt er alle Consequenzen zu. Hören wir ihn: „Es muss wohl beachtet werden, dass die nach den entwickelten Grundsätzen gebildeten Formeln, die mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome immer verwickelter werden, keineswegs die räumliche Lagerung der Atome bezeichnen. Durch eine Formel, die wir in eine Ebene hinschreiben, können wir nicht die Form des nach den drei Dimensionen des Raumes ausgedehnten Moleküls ausdrücken*). Sie bezeichnen weiter nichts, als den Zusammenhang oder wenn man will, die benachbarte Stellung gewisser Atome**).“ (S. 254.) Hier haben wir die beiden entgegengesetzten Ansichten in greifbar räumlicher Nähe. Denn wie man von einer benachbarten Stellung reden kann, ohne Raumunterschiede zu machen, das ist doch unbegreiflich.

*) Ich meine hier ganz deutlich die Stimme Kolbe's zu vernehmen.

**) Das ist unleugbar von Wurtz; daran hat Kolbe keinen Antheil.



besitzt, so ist die Anzahl der abgeleiteten Chlorverbindungen auf fünf beschränkt, weil die Substitutionen in einer der beiden Gruppen CH_3 denen in der anderen äquivalent sind.“ (S. 262.) Wie man von einer symmetrischen Structur sprechen kann, ohne die räumliche Anordnung der Atome ins Auge zu fassen, ist wiederum unbegreiflich.

„Es muss indess wiederholt darauf hingewiesen werden, dass die Constitutionsformeln nur die Beziehungen zwischen den Atomen, nicht dagegen ihre Stellung im Raume ausdrücken. Dieses Problem, welches die Form der Moleküle zum Gegenstand hat, geht über das Gebiet der positiven Chemie hinaus, obwohl diese Wissenschaft Elemente zur künftigen Lösung derselben liefern kann.“ (S. 273.) Wie ein Problem über das Gebiet einer Wissenschaft hinausgehen kann, obwohl eben diese Wissenschaft die Elemente zur Lösung dieses Problems liefert, ist gleichfalls unbegreiflich. Man sieht deutlich: Wurtz windet sich hin und her, er will beiden Richtungen Genüge leisten, er will es mit keiner verderben. Er trägt auf beiden Achseln; dieses Geschäft ist zwar meist, aber doch nicht immer vortheilhaft.

„Bei flüssigen und gelösten Körpern haben wir es nicht mehr mit Krystallen, sondern mit Molekülen zu thun, und die Betrachtungen über die Asymmetrie der Moleküle sind gewissermaassen aus der reinen Chemie hervorgegangen. Sie sind aus der Theorie der Werthigkeit hergeleitet worden und schliessen sich den modernen Ideen über die Verkettung der Atome in den Verbindungen an.“ (S. 279.)

Was also über das Gebiet der positiven Chemie hinausgeht, das ist aus der reinen Chemie hervorgegangen! Sehr gut oder vielmehr sehr schlecht gesagt! Mich dünkt, Wurtz hätte hier besser von der unreinen Chemie gesprochen!

330 Die Widersprüche in der Auffassung Wurtz.

Das Begriffsvermögen von Wurtz befindet sich demnach innerhalb folgender Vorstellungsreihen in Einheit, d. h. er fühlt die darin enthaltenen Widersprüche nicht:

- 1) Die Lagerung der Atome kann man nicht erkennen;
- 2) dagegen haben wir Kenntniss von der Stellung der Atome und von ihrer symmetrischen und asymmetrischen Anordnung.
- 3) Das Problem von der Anordnung der Atome geht über das Gebiet der positiven Chemie hinaus;
- 4) jedoch liefert diese Wissenschaft die Elemente zur Lösung desselben.
- 5) Die Betrachtungen über die Anordnungen der Atome sind aus der reinen Chemie hervorgegangen.

Herr Wurtz ist ein berühmter, sehr berühmter Chemiker; aber sein Begriffsvermögen ist es nicht, um welches man ihn beneiden könnte.

Meine Kritik würde auch hier sehr mangelhaft sein, wenn ich vergessen würde, den Leser mit der Kolbe's bezüglich der Lagerung der Atome bekannt zu machen. Denn dieser hat schon vor 11 Jahren die im modernen Lager hierüber herrschende Confusion mit aller Schärfe aufgedeckt. In seiner berühmten polemischen Schrift: „Die Moden der modernen Chemie“, deren Studium nicht genug empfohlen werden kann, lässt er sich also vernehmen:

„Von den Chemikern, welche die Worte: Lagerung, An-einanderfügungsweise, Art und Weise der Bindung, relative Entfernung, Ruhelage der Atome häufig gebrauchen, welche von der einen und von der anderen Seite eines Moleküls reden (Kekulé) oder gar die Ortsveränderung der Atome in einer Verbindung ergründen wollen (Erlenmeyer), haben Einige die wirklich räumliche Lagerung im Sinne. Andere verwahren sich hiergegen, noch Andere stellen ihre Sätze auf Schrauben. Sie dürfen sich wahrlich nicht beklagen, wenn sie missverstanden werden; sie tragen selbst die Schuld davon.

„Wenn mich Jemand versichert, er denke nicht an die Lagerung im Raume, so glaube ich ihm das; aber ich habe

Das Recht zu behaupten, dass das Wort Lagerung ein schlecht gewähltes sei; ich wenigstens kann mir von der Lagerung der Theile eines Dinges und von der Structur eines Körpers keine Vorstellung machen, wenn ich dabei vom Räumlichen abstrahiren soll. Eben so wenig kann ich mir eine Ortsveränderung denken, ohne einen Ort, ohne einen Raum, in welchem die Ortsveränderung statt haben soll. Weshalb gebrauchen die Chemiker, welche, indem sie von Lagerung, von der Art und Weise ihrer Bindung, von der Structur sprechen, damit nicht die räumliche Lagerung etc. verstanden wissen wollen, diese so leicht misszuverstehenden Ausdrücke, weshalb wählen sie nicht andere, unzweideutigere Bezeichnungen?

„Es ist nicht schwer zu verstehen, wie es kommt, dass gerade in neuerer Zeit eben jene Worte so oft gebraucht werden. Das datirt von der Zeit, wo man angefangen hat, sich die Atome auf Papier zu zeichnen, und so sich bildliche Darstellungen von einer möglichen Gruppierung derselben zu machen. Diese bildlichen Darstellungen erweckten unbewusst Vorstellungen von der Lagerung, Bindungsweise etc. der auf dem Papier zur Anschauung gebrachten Atome, wodurch eben diese Worte den Chemikern, die solche Bilder entwarfen, mehr und mehr geläufig wurden, ohne dass sie Schlimmes dabei dachten

„Ist es zu verwundern, wenn junge Chemiker, welche sehen, dass die Lehrbücher, aus denen sie sich unterrichten, von solchen Structurformeln mit den wunderbarsten Bindungen strotzen, allmählich glauben, eben so seien die Atome gelagert und aneinandergefügt, wie die Zeichnungen es darstellen, und sie könnten sich von der Art und Weise der Bindung und über die Ortsveränderungen der Atome wirkliche Vorstellungen machen?

„Es ist hohe Zeit, dass die moderne Chemie auf der schiefen Ebene, auf welche sie durch den Wahn, man könne die Structur der chemischen Verbindungen und die Lagerung der Atome erforschen, gerathen ist, inne hält und dass man zu vermeinen aufhört, die Anwendung der Atomigkeitslehre

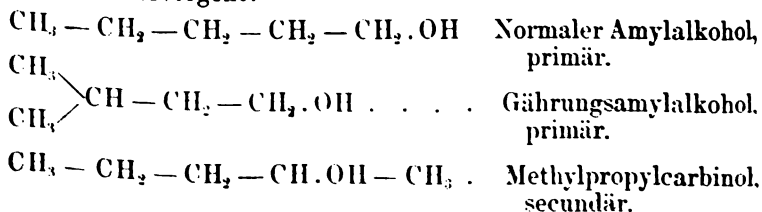
332 Voraussage der secundären und tertiären Alkohole
genüge, damit die Constitution der chemischen Verbindungen
zu ergründen.“

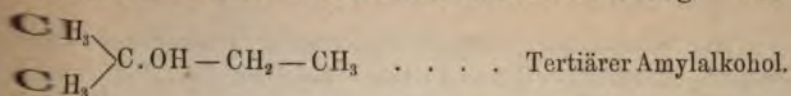
So sprach sich Kolbe schon vor 11 Jahren aus; unter-
dessen aber ist die Verwirrung immer weiter und weiter
gestiegen und hat schliesslich in den Theorien Le Bel's und
Van t'Hoff's ihren Höhepunkt erreicht. Der Widersinn in
diesen ist so hochgradig, dass ich wirklich Anstand nehme,
davon zu reden.

Von den primären, secundären und tertiären Alkoholen
und von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen handelt
Wurtz ziemlich ausführlich. Aber die Art und Weise seiner
Darstellung ist beinahe das Höchste, was in der Entstellung —
ob wissentlich oder unwissentlich, das haben wir nicht zu ent-
scheiden — des wirklichen, geschichtlichen Hergangs geleistet
werden kann. Vernehmen wir zuerst die geschichtlichen Con-
structionen (besser Destructionen) des Herrn Wurtz:

„Die Existenz der Isomeren des Amylalkohols ist von
der Theorie (W. versteht darunter die Theorie der Atomver-
kettung!) vorausgesagt und durch das Experiment bestätigt
worden. Und diese Zuverlässigkeit der Theorie, diese Ueber-
einstimmung der voraus bestimmten Thatsachen mit den Re-
sultaten des Experiments ist in Hunderten von Fällen erprobt
worden. Bis jetzt ist der Begriff der Werthigkeit für die Er-
klärung der Isomeren ein zuverlässiger Führer gewesen.“
(S. 270.)

„Es war von primären, secundären und tertiären Amyl-
alkoholen die Rede. Es ist dies ein wichtiger Begriff von
Kolbe (NB. es ist dies das einzige Mal, dass Kolbe über-
haupt erwähnt wird. R.), dessen Bedeutung aus den folgenden
Formeln hervorgeht:





„Primäre Alkohole nennt man diejenigen, welche in der Kette ihrer Kohlenstoffatome eine Gruppe $-\text{CH}_2.\text{OH}$, secundäre diejenigen, welche eine Gruppe $= \text{CH.OH}$, tertiäre diejenigen, welche eine Gruppe $\equiv \text{C.OH}$ enthalten. Nur die primären Alkohole gehen durch Oxydation in Aldehyde und Säuren über. Diese wichtige Thatsache findet in der Bezeichnung ihre Erklärung, indem nur die Gruppe $-\text{CH}_2.\text{OH}$ sich durch Oxydation in eine Gruppe $-\text{CHO}$ oder eine Gruppe $-\text{CO.OH}$ verwandeln kann. Die Gruppe $-\text{CHO}$ charakterisirt aber die Aldehyde und die Gruppe $-\text{CO.OH}$ die Säuren.“

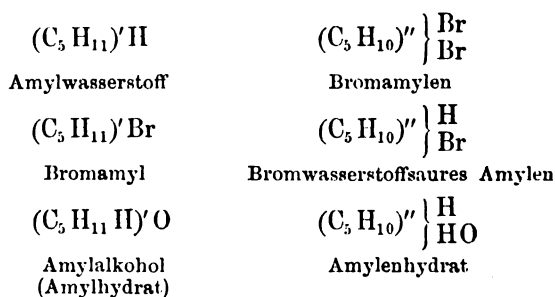
Herr Wurtz hat, wie es scheint, völlig vergessen, dass er zu den glücklichen oder unglücklichen — ich weiss in der That nicht, ob es ein Glück oder Unglück für ihn ist — Entdeckern der Isomeren des Amylalkohols gehörte, die Kolbe vermittelt seiner Theorie prognosticirte. Ich nehme mir die Freiheit, Herrn Wurtz in Erinnerung zu bringen, was er damals von der Natur dieser Alkohole zu sagen wusste: der Leser wird dann deutlich erkennen, woher die Theorie der Atomverkettung ihr Licht geborgt, aus welchen Quellen sie ihre Prophetien geschöpft hat.

Wurtz erhielt seinen mit dem Gährungsamylalkohol isomeren Alkohol, indem er jodwasserstoffsäures Amylen durch feuchtes Silberoxyd zersetzte. Das erhaltene Product besass die Zusammensetzung des Gährungsamylalkohols, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, siedete aber bei ungefähr 108°C ., gab bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure keine Amylätherschwefelsäure, sondern einen Kohlenwasserstoff, (Diamylen und Triamylen giebt W. an) und besass einen durchdringenden, von dem des Amylalkohols vollkommen verschiedenen Geruch.

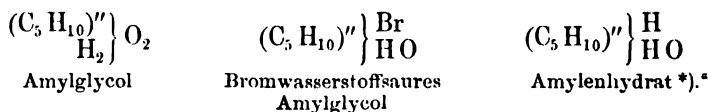
Aus diesen Thatsachen leitete Wurtz mit vollem Rechte ab, dass die von ihm dargestellte Verbindung nicht identisch, sondern nur isomer mit dem Gährungsamylalkohol sei. Er sagte:

334 Voraussage der secundären und tertiären Alkohole

„Es scheint mir, dass diese Versuche Beziehungen von Isomerie darthun, welche einerseits zwischen dem Jod- und dem Bromamyl und den durch die Vereinigung von Jod- und Bromwasserstoffsäure mit Amylen sich bildenden Körpern, und andererseits zwischen dem Amylalkohol und dem bei der Einwirkung von Wasser und Silberoxyd auf das jodwasserstoffsaure Amylen sich bildenden Hydrat stattfinden. Diese Einwirkung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur so energisch vor sich geht, zeigt an, dass die Jodwasserstoffsäure nur schwach an das Amylen gekettet ist. Man kann vermuthen, dass in dieser Jodwasserstoffsäureverbindung und in dem ihr entsprechenden Hydrat, welches man als Amylenhydrat bezeichnen könnte, das Amylen noch seinen Charakter als zweiatomiges Radical bewahrt. Man nimmt an, dass dieses für das Bromamylen der Fall ist und meine Versuche zeigen an, dass die Bromwasserstoffsäureverbindung eine analoge Constitution wie die Bromverbindung besitzt; HBr zeigt sich in der That äquivalent mit BrBr. Diese Beziehungen von Isomerie gehören zu denen, welche man mittelst rationeller Formeln zu interpretiren versuchen kann:



„Die zweite Reihe von Körpern scheint offenbare Beziehungen zu dem Amylglycol darzubieten:



*) Ann. d. Chem. Bd. 125, S. 114 — 120; Compt. rend. LV, 370.

Dies sind die Deutungen, welche Wurtz aus seinen Resultaten zog; zu letzteren kam Wurtz, indem er zuerst den Amylalkohol der Einwirkung von Chlorzink aussetzte, das Product, Amylen, mit Jodwasserstoffsäure zusammenbrachte, und das so Gebildete wiederum mit feuchtem Silberoxyd zersetzte; das Endproduct war „Amylenhydrat“. Nun hat uns aber Wurtz oben versichert, dass die Existenz der Isomeren des Amylalkohols von der Theorie der Atomverkettung vorausgesagt und durch das Experiment bestätigt worden sei. Ich frage jetzt: wo steckte die Theorie der Atomverkettung, ehe Wurtz seine Untersuchungen begann, wo ist ferner der Ideengang, durch welchen Wurtz aus seinen Versuchen zu dieser Theorie geführt wurde? Von einer Theorie der Atomverkettung finden wir weder in dem einen, noch in dem anderen Falle eine Spur! Weder vor noch nach der Entdeckung redet Wurtz mit einer Silbe davon, diese Theorie wurde weder a priori gefunden, noch a posteriori von den Thatsachen sofort abgeleitet. Die Darstellung, welche uns Wurtz von der Entdeckung dieser Isomeren giebt, ist demnach eben so falsch, wie die von Lothar Meyer.

Die Deutung ihrer Constitution war eine rein typische und eben deswegen eine höchst oberflächliche; dies habe ich noch zu erweisen.

Wenn das Radical C_3H_{11}' durch Entziehung von 1 Atom Wasserstoff sich in ein zweiatomiges Radical verwandelt hätte und wenn hiebei weiter gar nichts vor sich gegangen wäre, so müsste Wurtz, vorausgesetzt, dass consequentes Folgern zu seinen Eigenthümlichkeiten gehörte, daraus geschlossen haben, dass es durch fortgesetzte Wasserstoffentziehungen nach einander in ein 3-, 4-, 5- und schliesslich 12-atomiges Radical könne verwandelt werden. Daraus hätte er vorhersagen können, wiederum vorausgesetzt, dass Vorhersagungen zu seinen Eigenthümlichkeiten gehörten, dass zwölf Isomere des Amylalkohols existiren. Dies sind die Schlüsse, zu welchen Wurtz seine damalige „Theorie“ befähigten; er hat keinen einzigen dieser Schlüsse gezogen und daran that er sehr gut, denn sie wären

sämmtlich falsch gewesen; doch wäre die Oberflächlichkeit seiner Deutung zu Tage getreten. Auch hat man seiner nicht bedurft; denn es ist wiederum nur Kolbe gewesen, der diese Verbindungen vorhergesehen hatte; nunmehr aber durch Wurtz's Entdeckung sich in den Stand gesetzt sah, seine Theorie als in völliger Uebereinstimmung mit den Thatsachen zu erweisen. Es wiederholte sich dasselbe Schauspiel, welches wir bereits bei der Entdeckung Friedel's kennen gelernt haben: der Typiker macht eine Entdeckung, für deren Deutung ihm seine Theorie keine Anhaltspunkte liefert; dagegen ist in Kolbe's Theorie die Entdeckung vorhergesehen und nachdem sie gemacht ist, liefert er die Mittel zur Deutung und bestätigt so experimentell die Richtigkeit seiner Theorie. Getreu meinem Grundsatz, die historischen Thatsachen selbst sprechen zu lassen, um dem Leser die volle Urtheilskraft zu wahren, will ich Kolbe's eigene Abhandlung ihrem Hauptinhalte nach theils wörtlich, theils im Auszuge citiren.

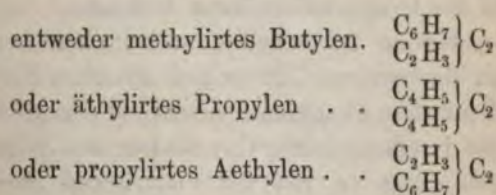
„Höchst wahrscheinlich“ — sagt er dort *) — „gehören der Classe der secundären Alkohole noch manche andere mehr oder weniger gut gekannte Verbindungen an, welche bisher nicht dafür angesehen sind. In erster Linie glaube ich den von Wurtz unter dem Namen Amylenhydrat beschriebenen, mit dem Amylalkohol isomeren Körper dazu rechnen zu dürfen, welchen derselbe aus Amylen durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, und durch Zersetzung des resultirenden Jodids mit Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser gewonnen hat.

„Die primären und secundären Alkohole unterscheiden sich, abgesehen von anderen Punkten, wesentlich dadurch, dass jene unter dem Einfluss passender Oxydationsmittel Aldehyde und die zugehörigen Säuren erzeugen, diese dagegen, statt der Aldehyde, Acetone und als deren weitere Zersetzungsproducte kohlenstoffärmere Säuren liefern. Um die Vorfrage zu entscheiden, ob Wurtz' Amylenhydrat gleich dem damit

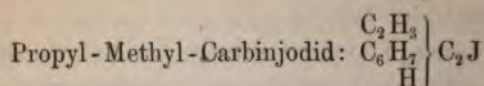
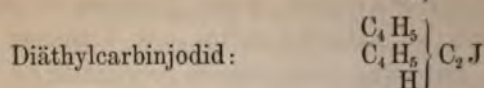
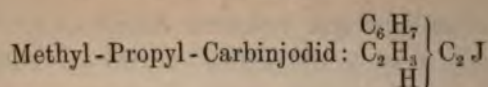
*) „Ueber die secundären Alkohole“, Ann. d. Chem. Bd. 132, S. 102; Chemisches Laboratorium der Universität Marburg S. 472—483.

isomeren Amylalkohol ein primärer Alkohol sei, oder nicht, war es deshalb wichtig, sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zu kennen. Da Wurtz in dieser Richtung keine Versuche angestellt hat, so habe ich selbst das Verhalten desselben gegen eine Mischung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure untersucht.“

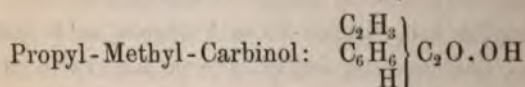
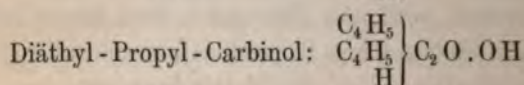
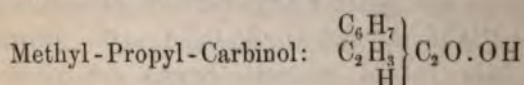
Durch dieses Verfahren erhielt Kolbe ein stark sauer reagirendes, aber nicht entfernt nach Baldriansäure riechendes wässeriges Product, auf welchem ein leichtes ätherisches Oel von angenehmem Obstgeruch schwamm. Die Säure erwies sich als Essigsäure; das Oel entsprach seiner Zusammensetzung nach einem Gemische von gleichen Aequivalenten Pseudoamylalkohol und Valeral ($C_{10}H_{12}O_2$ und $C_{10}H_{10}O_2$; $C=6$). Dass es aber gleichwohl kein Valeral enthielt, bewies der gänzlich verschiedene Geruch, sowie die Thatsache, dass saures schweflig-saures Natron damit keine Krystallisation erzeugte. Hieraus schloss nun Kolbe, dass die Verbindung ein dem Valeral isomeres Aceton sei. Durch diese Versuche hielt Kolbe es für erwiesen, dass das Amylenhydrat von Wurtz nicht zu den primären, sondern zu den secundären Alkoholen gehöre. Diese Ansicht führte ihn nun zu der weiteren Annahme, dass das Amylen, aus welchem die Verbindung entstand, nicht das dem Aethylen, $\begin{smallmatrix} C_2H_3 \\ H \end{smallmatrix} \bigg\} C_2$, wirklich homologe Amylen, $\begin{smallmatrix} C_8H_9 \\ H \end{smallmatrix} \bigg\} C_2$, sondern eine isomere Verbindung sei, nämlich:



Durch Vereinigung dieser dem eigentlichen, damals noch unbekannten Amylen isomeren Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoff resultiren die Jodverbindungen dreier isomerer secundärer Alkoholradicale, nämlich:



Aus diesen drei Jodverbindungen gingen dann durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd drei mit dem Amylalkohol isomere secundäre Alkohole hervor:



Es wäre nun in hohem Grade interessant, den weiteren Ideengang Kolbe's, durch welchen er sich für die Annahme entscheidet, dass der fragliche Alkohol Propyl-Methyl-Carbinol sei, darzulegen; aber ich glaube, dass ich damit doch zu sehr in die Erörterung von Details eintreten würde, und so muss ich hier auf die Originalabhandlung verweisen.

Aber schon das Mitgetheilte erscheint mir mehr als genügend, um den grossen Unterschied zwischen Kolbe's und Wurtz's Denkweise wiederum überzeugend darzuthun. Wurtz entschied die Frage nach der Constitution seines Körpers einfach dadurch, dass er von der empirischen Formel seines Körpers ein Atom Wasserstoff von links nach rechts überschrieb; eine Idee, die ihn hierbei leitete, ist nicht zu erkennen, ausser etwa, die Formel sah sich anders an, daher war auch die Constitution eine andere. Die Beziehungen, in welchen seine Verbindung zu anderen Verbindungen steht, werden

eben so imaginär angedeutet; thatsächlich bleibt dieselbe völlig isolirt stehen. Dass von einer Vorhersage bei einem solchen Verfahren auch nicht entfernt die Rede sein kann, liegt so klar zu Tage, dass man sich nur wundert über die Kühnheit, mit der die entgegengesetzte Behauptung aufgestellt werden konnte.

Kolbe dagegen hatte die Verbindungen wirklich vorhergesehen, denselben in seinem Systeme den gebührenden Platz angewiesen, ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen festgestellt, ehe sie entdeckt waren; die scheinbar entlegensten Thatsachen erfasst er unter einem Gesichtspunkte, kurz er zeigt sich in jeder Hinsicht als ein völlig überlegener Denker.

Man kann mir vielleicht noch entgegnen, dass die Structurchemiker wenigstens später, nachdem Kolbe den Weg gezeigt hatte, neue Verbindungen mit Erfolg prognosticirt haben. Ich bin aber der Meinung, dass darauf kein sonderliches Gewicht zu legen ist; denn man hat es Kolbe nur abgelernt, man hat ihm nachconstruirt und dies, indem man seine Ideen wesentlich entstellte. Die Thatsache, dass Friedel und Wurtz als die experimentellen Entdecker der secundären Alkohole nichts mit ihrer Entdeckung anzufangen wussten, ehe ihnen Kolbe den Weg zeigte, wird keine noch so phrasenreiche Entstellung des geschichtlichen Herganges aus der Welt schaffen. Was nachher geschah, zählt nicht mehr, Imitatoren sind keine originellen Köpfe. Dieser Rhodussprung konnte wirklich nur in Rhodus gemacht werden; jetzt springen sie allerdings an allen Orten, aber Rhodus ist nicht mehr. Und wenn wiederum ein Rhodus in der Geschichte der Chemie erscheint, so bin ich überzeugt, dass diese Herren wiederum nicht springen, sondern warten werden auf den, der ihnen den Sprung vormacht.

Den Weg finden und gangbar machen und dann neben diesem Wege einen ähnlichen herstellen, sind zwei Leistungen, die nicht vergleichbar sind. Der wahre Entdecker Amerikas war Columbus und nicht die, welche hinter ihm her segelten.

Dass die Structurchemie kein wissenschaftliches Princip enthält, dass sie in Folge dessen auch das nicht leistet, nicht leisten kann, was sie zu leisten vorgiebt, — dies zu erweisen habe ich am Schlusse meiner Entwicklung der modernen Chemie — Heft II — versprochen. So lange meine Darlegungen nicht mit derselben Gründlichkeit, mit welcher ich sie erbrachte, widerlegt worden sind, halte ich mich für berechtigt zu behaupten, dass ich mein Versprechen nach allen wesentlichen Beziehungen erfüllt habe.

München, den 19. October 1882.

Beilage zum X. Capitel.

Zur Geschichte der Lehre von der Isomerie.

Vergl. oben S. 301.

Es war die gegen das Ende des vorigen und in dem Anfang dieses Jahrhunderts allgemein angenommene Lehre, dass die Ungleichartigkeit der verschiedenen Körper auf ihrer ungleichartigen Zusammensetzung beruhe, in der Weise, dass die zusammensetzenden Elemente entweder selbst verschieden, oder dass die nämlichen Elemente in verschiedenen Verhältnissen vorhanden sind. Diese Lehre galt für unerschütterlich wahr und ich glaube, man wird nicht fehlgreifen, wenn man annimmt, dass man in ihr nur eine wiederholte Bestätigung des alten mathematischen Axioms: Gleiches zu Gleichem addirt, giebt gleiche Summen — zu erkennen vermeinte. Indessen wurden auch schon damals Thatfachen bekannt, welche mit dieser Lehre nicht vereinbar waren; so wies Klaproth 1788 für den Aragonit nach, dass er qualitativ und quantitativ wie der ganz anders krystallisirende Kalkspath zusammengesetzt sei; diese Wahrnehmung wurde 1800 von Thenard, 1804 von Fourcroy und Vauquelin bestätigt; letzterer hatte eine gleiche Beobachtung 1802 bei dem Anatas und Rutil gemacht. Wie sich aus diesen Anfängen durch die Bemühungen Proust's, Thenard's, Biot's, Fuchs', insbesondere aber Mitscherlich's die Lehre vom Isomorphismus entwickelte*), ist bekannt, und bedarf hier um so weniger einer Darlegung, als alle einschlägigen Thatfachen dem Gebiete der anorganischen Chemie angehören und mit der Lehre von der Atomverkettung in keiner directen Beziehung stehen.

Von 1811 an hatten Berzelius, H. Davy u. A. wahrgenommen, dass gewisse Substanzen: antimonisaure Salze, Zirkonerde, Chromoxyd, wenn sie nach dem Entwässern stärker erhitzt werden, erglimmen und nun viel grösseren Widerstand gegen die Einwirkung chemischer Agentien zeigen als vorher; eine Erklärung hierfür glaubte Berzelius 1818 bei der Entwicklung seiner elektrochemischen Theorie durch die Annahme zu geben, die Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten zwischen

*) Vergl. hierüber: Kopp, „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“, 1873, S. 396—417; so weit als nicht die Originalabhandlungen citirt sind, ist auch Manches von dem Nachfolgenden jenem Werke entnommen.

den Bestandtheilen solcher Verbindungen könne eine weniger vollständige oder eine vollständigere sein.

Den beiden Zinnoxyden, dem aus dem Zinn durch Oxydation mittelst Salpetersäure und dem aus dem *Spiritus fumans Libavii* mittelst Präcipitation erhaltenen, hatte man anfänglich eine gleiche Zusammensetzung zugeschrieben. Da aber das chemische Verhalten der beiden Verbindungen ein verschiedenes war, so glaubte Berzelius diese Annahme berichtigen zu müssen; er schrieb 1812 der ersten Verbindung 2mal, der letzten $\frac{3}{2}$ mal so viel Sauerstoff zu im Vergleich mit dem Zinnoxydul. Erst 1817 überzeugte er sich durch eigene Untersuchungen von der Richtigkeit der früheren Annahme und erkannte die gleiche Zusammensetzung der beiden Körper trotz ihrer chemischen Verschiedenheit an. Als eine sehr merkwürdige Thatsache hob er dies in der nächstfolgenden Zeit hervor, aber es galt ihm doch nur als eine unerklärbare Ausnahme von dem, was er immer noch als das Gesetzliche betrachtete.

1814 erwähnte Gay-Lussac, dass die Zusammensetzung der sogenannten wasserfreien Essigsäure nicht wesentlich verschieden von der der Holzfaser sei und bemerkte dann weiter, es sei dies ein neuer Beweis, dass die Anordnung der kleinsten Theilchen in einer Verbindung von dem grössten Einfluss auf den chemischen Charakter der letzteren sei; zu dieser Schlussfolgerung führten auch Zucker, Gummi und Stärkemehl, welche gleichfalls sehr verschiedene Eigenschaften besäßen, obgleich sie aus denselben Elementen nach dem nämlichen Verhältnisse zusammengesetzt seien. Aehnliche Ideen sprachen 1819 Kastner und Meinecke, 1818 Chevreul aus; letzterer stand hierbei unter dem Einflusse Gay-Lussac's.

Jedoch vorsichtig und misstrauisch blieb Berzelius; er sah hierin nur Vermuthungen, welchen die Unterstützung durch Thatsachen mangelte.

1822 hatte Wöhler die Salze der Cyansäure analysirt; 1824 untersuchte Liebig mit Gay-Lussac die knallsauren Salze; sie folgerten aus ihren Analysen für die Knallsäure dieselbe Zusammensetzung, welche Wöhler für die Cyansäure angegeben hatte. Der Zweifel an der Richtigkeit des einen oder des anderen Resultates war überwiegend.

In seinem Jahresberichte für 1825 (IV. Jahrgang, S. 110—117) und 1826 (V. Jahrgang, S. 85—94) bespricht Berzelius ausführlich die von Gay-Lussac und Liebig ausgeführten Untersuchungen; aber er leitet aus den Resultaten der Elementaranalyse eine andere Zusammensetzung ab, als jene, zeigt sich jedoch hierbei beeinflusst von der Vorstellung, dass eine wirkliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung der beiden Verbindungen müsse angenommen werden. (V. Jahrgang, S. 89.)

Auf Liebig hatten indess Berzelius' Bemerkungen Eindruck gemacht; jener untersucht nun die Cyansäure, er findet andere Resultate als Wöhler und meint, dass dieser sich müsse geirrt haben (Jahresbericht für 1827, S. 105). Wöhler wiederholt seine Versuche, kommt zu seinen früheren Resultaten *) und es scheint vielmehr, als ob Liebig ein un-

Product, dem Cyansilber beigemischt war, analysirt habe. Ber-

Zur Geschichte der Lehre von der Isomerie. 343

Berzelius bemerkt: „Da Wöhler's Versuche in dieser Hinsicht alle Forderungen der Zuverlässigkeit erfüllt zu haben scheinen, so muss man wohl mit Recht eine Einmischung einer fremden Substanz in Liebig's cyansaurem Silber annehmen.“ (Jahresber. f. 1827, S. 106.)

Im nächsten Jahre berichtet Berzelius: „Die interessanten Discussionen über die Cyansäure und Knallsäure dauern noch immer fort. Liebig hat Wöhler's Analyse des cyansauren Silbers wiederholt und stimmt nun dem letzteren über die Zusammensetzung dieses Salzes bei. Durch neue Analysen des knallsauren Silbers hat er erwiesen, dass der Silbergehalt desselben ganz derselbe wie der des cyansauren Salzes ist und dass die von mir vorläufig aufgestellten Ansichten, wodurch ich im Jahre 1826 dieses Verhältniss zu erklären versuchte, sich also nicht bekräftigen. Soweit man bis jetzt kommen konnte, sieht es aus, als hätten cyansaures und knallsaures Silber gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften.“ (Jahresber. f. 1828, VII. Bd., S. 120.)

Neue Thatsachen bezüglich der Existenz von Verbindungen mit ungleichen Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung boten Faraday's ausgedehnte Untersuchungen über flüssige Kohlenwasserstoffe, welche bei der Bereitung des Oelgases sich abschieden *). Auch über diese Abhandlung berichtet Berzelius (Jahresbericht f. 1827, S. 92—104) ausführlich; „sie bietet“ — sagt er dort — „das interessante Factum dar, dass zwei, ihren Eigenschaften nach verschiedene Körper, vollkommen gleiche Zusammensetzung, hinsichtlich der Elemente und ihrer gegenseitigen Proportionen, haben können, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass das zusammengesetzte Atom des einen mehr Atome von jedem Elemente, als das des anderen enthält. Wir haben gesehen, dass zwei Gase gleich zusammengesetzt sind, dass aber das eine in einem gegebenen Volum doppelt so viele einfache Atome enthält, als das andere, und daraus folgte eine bestimmte Ungleichheit in physischen und chemischen Charakteren. Faraday führt zu Gunsten eines solchen Umstandes Wöhler's und Gay-Lussac's und Liebig's Cyansäuren, Faraday's und Serull's ungleich beschaffenen, aber gleich zusammengesetzten Jodkohlenstoff an. Die sichere Kenntniss dieses Punktes ist für die Lehre von der Zusammensetzung der vegetabilischen und animalischen Körper von so grosser Wichtigkeit und hat einen so grossen Einfluss auf die organische Chemie, dass man ihn nicht eher als ausgemacht annehmen darf, als bis seine Wirklichkeit der strengsten Prüfung unterworfen worden ist. Es ist nicht meine Meinung, die Möglichkeit oder Wirklichkeit desselben zu bestreiten, aber ich glaube, dass die von Faraday erhaltenen Resultate erst bei noch mehr Verbindungen gefunden werden müssen, um darüber

*) Annal. de Chem. et de Pharm. XXX, 37, 269. Phil. Mag. Sept. 1825. Unter diesen Kohlenwasserstoffen befanden sich das Benzol und das Butylen; ersterem gab Faraday die Formel HC (eigentlich HC_2 , da die englischen Chemiker damals der Kohlensäure die Formel CO beilegen); Berzelius berechnete aus der Analyse die Formel H_2C_3 , was in Berücksichtigung der damaligen Verhältnisse auch das Richtige war. (Jahresber. 1827, S. 97.)

344 Zur Geschichte der Lehre von der Isomerie.

sicher zu sein. Kohlenstoff und Wasserstoff verbinden sich zu einer so grossen Menge ölartiger Körper, in ungleichen Verhältnissen.*

1828 untersuchte Clark die phosphorsauren Salze*); er fand, das das phosphorsaure Natron, nachdem es völlig ausgeglüht war, mit Silberlösung nicht mehr einen gelben, sondern einen weissen Niederschlag gab. Obwohl diese Erscheinung schon Rose beobachtet und er sie als ein Erkennungsmittel angegeben hatte, so suchte doch erst Clark nach der Ursache; er stellte fest, dass das phosphorsaure Natron, nachdem es durch gelindes Erhitzen sein Krystallwasser verloren hat, durch Glühen noch weiter Wasser (ein halbes Atom gab Clark an) verliert; dieses so veränderte Salz nannte er pyrophosphorsaures Natron. Das verschiedene Verhalten der geglühten und frisch aufgelösten Phosphorsäure zu Eiweiss war ungefähr gleichzeitig von Berzelius beobachtet und im Jahresbericht für 1828, S. 117 mitgetheilt worden.

Im Jahre 1832 erkannte Berzelius die hierher zählenden Thatsachen in ihrem ganzen Umfange an; der Bericht, den er erstattete, ist höchst charakteristisch für die vorsichtige und doch wiederum so umfassende Denkweise dieses ausserordentlichen Mannes, der durch keinerlei Autoritäten, sondern nur durch eigene Beobachtung und Reflexion zu überzeugen war. Hatte sich aber bei ihm eine bestimmte Ueberzeugung gebildet, so schuf er auch für die neuen Thatsachen den entsprechenden Begriff und das passende Wort.

„In der physikalischen Chemie“ — sagt Berzelius am Eingange — „wurde lange als Axiom angenommen, dass Körper von gleicher Zusammensetzung, hinsichtlich der Bestandtheile und ihrer relativen Mengen, nothwendig auch einerlei chemische Eigenschaften haben müssen.“ Hier auf giebt er eine kurze Uebersicht der betreffenden Thatsachen und fährt dann fort: „Endlich ist durch eine von mir angestellte Analyse einer Säure organischen Ursprungs, der Traubensäure, diese absolute Identität in der Zusammensetzung zweier Körper bei verschiedenen Eigenschaften auf eine, wie ich zu sagen wage, entscheidende Art erwiesen worden. Die genannte Säure hat mit der Weinsäure gleiche Zusammensetzung; sie besteht aus denselben Elementen, verbunden in derselben Atomenanzahl und hat absolut dieselbe Sättigungscapacität wie die Weinsäure. Will man sich in hypothetische Speculationen über ein solches Verhältniss einlassen, so will es scheinen, als könnten die einfachen Atome, woraus ein Körper zusammengesetzt ist, unter einander auf ungleiche Weise zusammengesetzt sein, woraus dann auch, mit den durch die Versuche erwiesenen Ungleichheiten im chemischen Verhalten, eine Verschiedenheit in den Krystallformen ihrer Verbindungen folgen müsste; auch hat es sich gezeigt, dass die Salze der Weinsäure anders krystallisiren, als die der neu untersuchten Säure, obgleich sie dieselbe relative Atomenanzahl

*) Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. 57, S. 421. „Ueber das pyrophosphorsaure Natron und eine neue Classe von Salzen, die durch Einwirkung der Hitze auf die phosphorsauren Salze erzeugt werden“, von Thomas Clark. The Edinburgh Journal of Science VII, S. 298; Jahresber. f. 1830, Bd. IX, S. 154.

von Säure, Basis und Wasser enthalten. Hierdurch entsteht ein Zusatz zu Mitscherlich's merkwürdiger Entdeckung, dass Körper, aus ungleichen Elementen zusammengesetzt, diese aber, in gleicher gegenseitiger Atomenanzahl und auf gleiche Weise zusammengelegt, unter sich in gleicher Form krystallisiren oder, wie wir es nennen, isomorph sind, und dieser Zusatz besteht darin, dass es Körper giebt, die aus einer gleichen Atomenanzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, diese aber auf ungleiche Weise zusammengelegt enthalten und dadurch ungleiche chemische Eigenschaften und ungleiche Krystallformen haben, was man so bezeichnen könnte, dass sie unter einander heteromorph seien. Wenn sich diese Ansicht bei fortgesetzten Untersuchungen als richtig bestätigt, so hat hierdurch die Wissenschaft einen nicht unwichtigen Schritt in der Ausbildung unserer theoretischen Kenntnisse von der Zusammensetzung der Körper gethan. Da es nothwendig ist, für gegebene Ideen bestimmte, und so viel wie möglich consequent gewählte Ausdrücke zu besitzen, so habe ich vorgeschlagen, Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften isomerische zu nennen, vom griechischen *ισομερής* (aus gleichen Theilen zusammengesetzt), und zur Unterscheidung isomerischer Körper mit analogen chemischen Eigenschaften in der lateinischen Nomenclatur den griechischen Artikel *παρά* anzuwenden, in demselben Sinn wie im Wort Paradoxon.“ (Jahresber. f. 1832, Bd. XI, S. 45.)

Erst im nächsten Jahre unterscheidet Berzelius polymerische und metamerische Körper. Diese Unterscheidung begründet er also: „Um nicht Erscheinungen von nicht völlig gleicher Art mit einander zu verwechseln, ist es nothwendig, den Begriff der Isomerie genau zu bestimmen. Ich erwähnte, dass ich darunter Körper verstehe, die aus einer gleichen absoluten und relativen Atomenanzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind und gleiches Atomgewicht haben, z. B. die beiden Zinnoxide, die beiden Phosphorsäuren u. s. w., womit nicht der Fall zu verwechseln ist, wo die relative Anzahl der Atome gleich ist, die absolute aber ungleich. So ist z. B. die relative Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen im ölbildenden Gas und Weinöl absolut gleich (nämlich die Anzahl der Wasserstoffatome ist doppelt so gross, als die der Kohlenstoffatome); allein in einem Atom von Gas sind bloss 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff enthalten, CH_2 , während dagegen im Weinöl 4 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Wasserstoff enthalten sind $= \text{C}_4\text{H}_8$. Um diese Art von Gleichheit in der Zusammensetzung, bei Ungleichheit in den Eigenschaften, bezeichnen zu können, möchte ich für diese Körper die Benennung polymerische vorschlagen. Allein es giebt noch andere Verhältnisse, wo Körper im eigentlichen Sinne des Wortes isomerisch scheinen, d. h. dieselbe relative und absolute Atomenanzahl derselben Elemente enthalten können, ohne es jedoch vollständig zu sein. Ein solcher Fall ist, wenn Körper aus zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung bestehen, die sich auf verschiedene Weise gegen einander umlegen, und in Folge dessen ungleiche Körper bilden können; z. B. SnO , SO_3 , schwefelsaures Zinnoxidul und SnO_2 , SO_2 und basisch schwefligsaures Zinnoxid enthalten eine gleiche absolute und relative Atomenanzahl derselben Elemente, und haben dasselbe Atomgewicht, können jedoch (im Fall das letztere Salz existirt, was ich nicht weiss) nicht als ein und derselbe Körper be-

346 Zur Geschichte der Lehre von der Isomerie.

trachtet werden. Bei solchen Körpern ist es der Fall, dass, wenn sie eine gewisse Zeit lang bestanden haben, oder wenn die Temperatur geändert wird, eine Umlegung der Bestandtheile in ihnen vor sich geht, ohne dass etwas hinzukommt oder davon weggeht, und dass dadurch eine anders beschaffene Verbindung entsteht, welche Veränderung nicht selten von einer Temperaturerhöhung begleitet ist. Um solche Fälle bestimmt von Isomerie zu unterscheiden, können wir dafür die Bezeichnung *metamerische Körper* gebrauchen (von *meta*, in derselben Bedeutung wie in *Metamorphose*). Die gemeinschaftliche Ableitung der Benennungen von *μετος* ist eine nicht unzweckmässige Erinnerung an den generischen Zusammenhang dieser speciellen Phänomene.* (Jahresbericht f. 1833, Bd. XII, S. 64.)

Dies ist die Geschichte von der Entdeckung der isomeren Verbindungen; es geht daraus zur Genüge hervor, dass ein Gesetz der Atomverkettung zu ihrer Auffindung nicht geführt hat. Wir sehen vielmehr, dass diese Erscheinungen den damals herrschenden Ansichten, wenigstens in so weit als sie von Berzelius und seiner Schule repräsentirt wurden, sehr stark widersprachen. Auch ist von einem Versuche, die auffallenden Thatsachen durch Bestimmungen der Lage zu deuten*), nichts ersichtlich. Die Darlegung, welche uns Meyer giebt, ist eine apriorische Deduction, so wie sie die scholastischen Philosophen zu geben gewöhnt sind: sie setzt das, was nur als Versuch, die Thatsachen zu deuten, aufgefasst werden darf, als etwas an sich Gewisses, als eine Denknöthwendigkeit voraus; die Idee ist es, aus welcher die Thatsachen abgeleitet werden, während doch das Umgekehrte das allein Richtige ist, während die Idee aus den Thatsachen hervorgehen muss. Nun versucht allerdings auch der exacte

*) Aber auch dies gilt nur von Berzelius und den von ihm beeinflussten Forschern. Dumas dagegen hat sofort die betreffenden Erscheinungen durch Annahme von Lagenveränderungen zu erklären versucht. Nachdem man Berzelius' Ansichten gehört hat, ist es recht interessant, auch die von Dumas zu hören: man fühlt sofort den Unterschied in der Denkweise und glaubt sich in die Gegenwart versetzt. Berzelius berichtet (l. c. S. 66): „Dumas nimmt mehrere Grade von Isomerie an, die Dimorphie ist der erste und der niedrigste Grad davon. Sie setzt stets eine ungleiche relative Lage der Atome voraus, ändert aber im Uebrigen nicht die Eigenschaften. Nimmt die Ungleichheit in diesen relativen Lagen zu, so entspringen daraus mit Veränderung der Form, auch ungleiche chemische Eigenschaften, z. B. Knallsäure und Cyansäure, Weinsäure und Traubensäure. Bei noch grösserer Aenderung in der Lage entstehen noch grössere Verschiedenheiten, sogar Verschiedenheit des Atomgewichts, nämlich die polymerischen und metamerischen Modificationen.“ (Jahresber. f. 1833, S. 66. Annal. de Chem. et de Phys. XLVII, S. 324.) Wie unklar, wie confus ist das gedacht! Was mag sich wohl Dumas vorgestellt haben, wenn er meinte, dass das Atomgewicht durch die Lagerung verändert werde? Das ist doch ohne Sinn. Ganz richtig bemerkt Berzelius, dass solche Fragen in ein Gebiet fallen, „wo niemals unsere Vermuthungen geprüft werden können.“

Naturforscher sich zur Deduction zu erheben, ja das Endziel aller Forschung ist ihm die Deduction; aber er weiss, dass er diesen Weg erst dann beschreiten kann, wenn die durch Induction erbrachten Sätze einen bestimmten Grad der Allgemeinheit und Sicherheit erreicht haben. Wie aber könnten die Gesetze der Atomverkettung jemals durch Induction gefunden und bewiesen werden, wenn die Atome keine anschaulichen Dinge sind?

Alle diese Ideen über Lagerung und Verkettung gehören den modernen Chemikern, insbesondere Kekulé und Couper an; die exacten Chemiker, insbesondere Berzelius, haben hiervon nichts gewusst. Als Kekulé zuerst seine Ansichten kund gab, erkannte er selbst an, dass er hiermit keine Theorie vorlege, ja er entschuldigte gleichsam ihre Veröffentlichung, indem er vorgab, dass in der Chemie überhaupt exacte Principien noch fehlten (vergl. oben S. 74 u. 77). Damit hat er seine Erfindung strenger verurtheilt, als es jeder Andere zu thun vermöchte. Wie kommt man nun auf einmal dazu zu behaupten, dass niemals andere Vorstellungen geherrscht hätten? Seit wann wird das, was unwissenschaftlich war, als es zuerst ausgesprochen wurde, wissenschaftlich durch die Aufnahme, welche es bei der Menge findet? Der Glaube darf sich auf die Zahl der gläubigen Häupter berufen, die Wissenschaft verlangt Beweise: hier entscheidet die Menge gar nichts.

Dass diese Ideen über Lagerung den Chemikern eine sachgemässe Auffassung ganz unmöglich gemacht haben, beweist auch Ladenburg. In seinen Vorträgen über die Entwicklungsgeschichte der Chemie sagt er: „Metamere Körper sind solche, die gleiche Zusammensetzung, gleiches Atomgewicht und ungleiche Eigenschaften haben, wenn die Verschiedenheit erklärt werden kann durch eine verschiedene Lagerung der Atome, durch eine verschiedene Constitution. Als Beispiel wählt Berzelius sehr bezeichnend schwefelsaures Zinnoxidul und schwefligsaures Zinnoxid, welche er schreibt: $\text{SnO} + \text{SO}_3$ und $\text{SnO}_2 + \text{SO}_2$.“ Ferner: „Sie werden begreifen, dass der Begriff Metamerie nur dann zu gebrauchen war, wenn man sich unter der Constitution eines Körpers Etwas denken konnte, und dass andererseits die Erscheinungen der Isomerie die Chemiker nothwendig zu Hypothesen über die Art der Lagerung der Atome führen musste.“ (l. c. S. 125.)

Obwohl in der ganzen Abhandlung von Berzelius, wie der Leser so eben gehört hat, kein Wort von der Lagerung der Atome gesagt wird, so dichtet ihm Ladenburg doch ohne Weiteres eine solche Auffassung an*). Durch das gegebene Beispiel giebt Berzelius lediglich dem Gedanken Ausdruck, dass bei metameren Körpern die Atome in verschiedener Weise verbunden sind, dass ihnen eine verschiedene Function zukommt.

*) Wenn Berzelius an anderen Stellen, so z. B. Jahresber. f. 1834, S. 187, auch im Lehrbuche V. Auflage finden sich solche, von Lagerung der Atome spricht, so prüft er lediglich diese Vorstellung auf ihre Anwendbarkeit, nie aber hat er sich dafür entschieden oder sie gar zum Fundament einer Theorie gemacht. Das bitte ich bei etwaigen Einwendungen wohl zu überlegen!

348 Zur Geschichte der Lehre von der Isomerie

In dem schwefelsauren Zinnoxidul, so ist seine Meinung, sind 3 A Sauerstoff mit dem Schwefel, 1 Atom mit dem Zinn in Verbindung dem basisch schwefligsauren Zinnoxidul aber sind 2 Atome mit Schwefel und 2 mit dem Zinn in Verbindung. Eine Vorstellung Lagerung wird damit nicht ausgedrückt. Würden wir heute Berze fragen können, wie er sich so Etwas gelagert vorstelle, so würde er Zweifel antworten, dass wir uns da auf einem Gebiet befänden, wo mals unsere Vermuthungen geprüft werden können. Freilich würde auch diese Antwort nicht im Geringsten vor dem Ansinnen gesch haben, dass er mit seinen rationellen Formeln doch nur Vorstellung über Lagerung habe ausdrücken wollen; denn der moderne Chemiker gar nicht fähig einen darüber hinausgehenden Gedankengang aufzuza Damit aber der Leser nicht glaubt, dass diese Behauptung übertrieben so will ich ihm am Schlusse noch mittheilen, wie es hierin K ergangen ist. In seiner Schrift: „Zur Entwicklungsgeschichte der th tischen Chemie“, findet sich folgende Stelle: „Meine an Bestimm Nichts zu wünschen übrig lassenden Erklärungen, dass ich alle Verst über die räumliche Lagerung der Atome Aufschluss zu gewinnen, vergeblich, für thöricht erachte, haben mir Nichts geholfen. Man mich durchaus zum Mitschuldigen haben, und mich von dem wi schaftlichen Standpunkte, den ich einnehme, mit Gewalt herabzie Neben Anderen hat auch Erlenmeyer den Versuch dazu gemacht, in er mit bedauerlicher Unverfrorenheit in seiner Zeitschrift für Chem Bd. 6, S. 22 Folgendes schreibt: „Was die Betrachtungsweisen von K betrifft, so sind sie gewiss nichts anderes als Versuche, die räum Lagerung der Atome in einer Verbindung zu bestimmen, trotzdem Kolbe sagt, er halte solche Versuche von vornherein für vergebli (a. a. O. S. 101.)

So verrannt in ihre Anschauungen sind die modernen Chemiker!

Die Anderen, welche Kolbe meint, sind Butlerow und Kek Ersterer hatte in seinem Lehrbuch der organischen Chemie gesagt: „O bar ist eigentlich die Constitution im Sinne Kolbe's das, was chemische Structur genannt wurde.“ (l. c. S. 67.) Chemische Stru hatte aber Butlerow „die Art und Weise der gegenseitigen Bindung elementaren Atome in einem Molekül“ (l. c. S. 36) genannt; er l weiter gesagt, dass man in allen Fällen bei der Wechselwirkung schiedener Atome, Radicale und Reste unbedingt auf die Reihenfolge gegenseitigen chemischen Bindung verschiedener elementarer At zurückzukommen genöthigt sei. Damit hatte Butlerow offen räumlichen Vorstellungen Ausdruck gegeben, ferner war von ihm behau worden, dass Kolbe den Begriff „chemische Constitution“ nicht g klar definirt habe. Hierauf entgegnete nun Kolbe in seinen „Moden moderner Chemie“:

„Ich vermag über die Art und Weise, wie die elementaren Ator in einem Molekül sich gegenseitig binden, mir keine Vorstellung zu mache noch werden die Chemiker überhaupt jemals eine davon gewinne Gerade an der Stelle, von welcher Butlerow meint, ich habe mich üb das, was ich unter chemischer Constitution verstehe, nicht ganz kla ausgesprochen (Lehrbuch der organischen Chemie I, S. 13), habe ic

Zur Geschichte der Lehre von der Isomerie. 349

sozial gesagt: „wir werden allerdings durch unsere Forschungen über die chemische Constitution der Körper niemals eine klare Anschauung von der Art und Weise gewinnen, wie die einzelnen Atome gelagert sind, oder welche Functionen einzelne Atome oder Atomgruppen anderen gegenüber in den organischen Verbindungen haben, bleibt dem geistigen Auge nicht verhüllt. Wenige Zeilen vorher habe ich mich über unsere Aufgabe, die chemische Constitution oder, was gleichbedeutend ist, die constitutionelle Zusammensetzung der Verbindungen zu erforschen, mit folgenden Worten ausgesprochen:

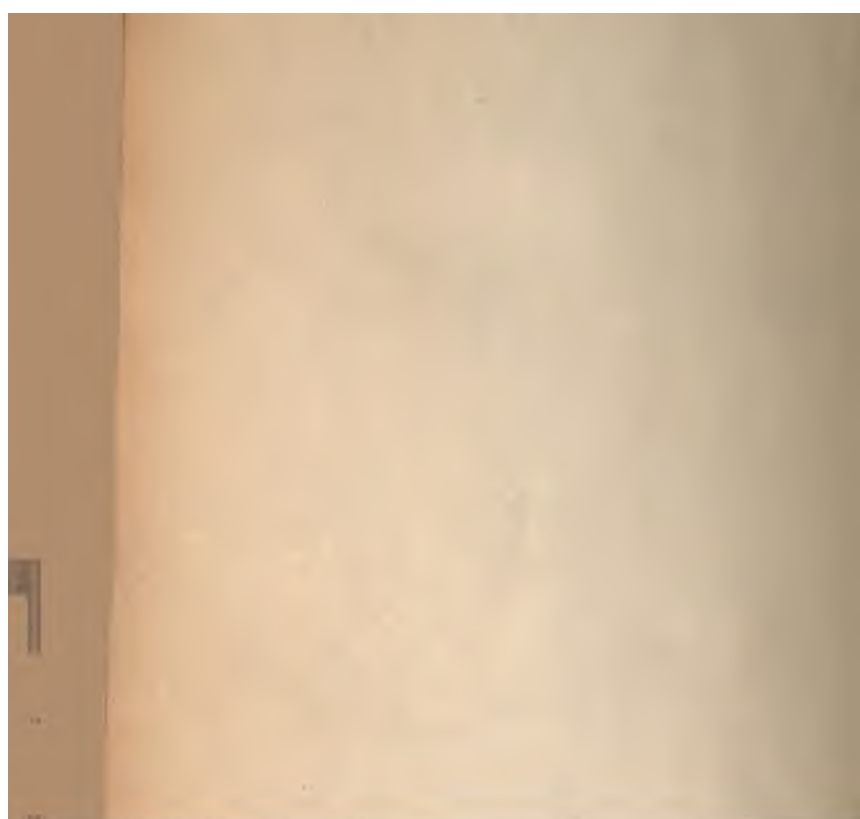
„Ehe wir die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen, und die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte, noch genau erforscht haben, ist jedes weitere Vorgehen in der Wissenschaft unmöglich. Die nächste und wichtigste Aufgabe der organischen Chemie ist daher die Erforschung der die organischen Verbindungen zusammensetzenden näheren Bestandtheile, überhaupt die Frage nach der constitutionellen Zusammensetzung derselben.“

„Wie Butlerow nach Kenntnissnahme dieser Worte, welche, meine ich nicht misszuverstehen sind, behaupten kann, das, was ich chemische Constitution nenne, falle zusammen mit dem, was er mit dem Wort Structur bezeichnet, ist mir unbegreiflich. Ich meinerseits muss mich entschieden dagegen verwahren.“

Die Insinuationen Kekulé's findet der Leser in den Annalen der Chemie Bd. 117, S. 164, die Antwort Kolbe's in „Zur Entwicklungsgeschichte“ etc. S. 101.

Mit dieser Darlegung glaube ich erschöpfend bewiesen zu haben, dass die Deutung der isomeren Körper, so wie dieselbe von den exacten Chemikern angestrebt wird, weder mit dem Gesetz der Atomverkettung, noch mit der Ermittlung der Lagerungsverhältnisse in einer aufweisbaren Beziehung steht.

Von weiterem, philosophischem Interesse dürfte sein, dass auch Axiome, und synthetische Sätze a priori, also von „unmittelbarer Gewissheit“, auch die Erfahrung widerlegt werden können. Der Satz: Körper von gleicher Zusammensetzung besitzen gleiche chemische und physikalische Eigenschaften, war ein Axiom in der Chemie; durch die Entdeckung isomerer und isomorpher Körper ist er als unrichtig erwiesen worden.







DEC 3. 1934

